

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

PAR

Alain FRANCINA

Licencié ès Sciences Physiques

Etude des esters phosphoreux et phosphoriques en milieux aqueux et non aqueux

Soutenue le 21 Novembre 1968, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN Président

H. CHRISTOL
M. PORTHAULT } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552626_0025

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CHIMIE ANALYTIQUE)

PAR

Alain FRANCINA

Licencié ès Sciences Physiques

Etude des esters phosphoreux et phosphoriques en milieux aqueux et non aqueux

Soutenue le 21 Novembre 1968, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN Président

H. CHRISTOL
M. PORTHAULT } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1968

32347



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, AUMERAS.

Doyen

M. J. BRACONNIER

Assesseurs

MM. L. DAVID, J. BOIDIN

Professeurs

MM. H. LONGCHAMBON	Minéralogie
M. PRETTE	Chimie industrielle
C. COURT	Chimie-physique
R. KUHN	Botanique
G. MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
R. PARIS	Chimie minérale
J. JANIN	Physique générale
J. FLANDRIN	Géologie appliquée
R. BERNARD	Physique industrielle
V. NIGON	Zoologie expérimentale
H. GAUTHIER	Géologie
J. WAUTIER	Zoologie
J. CHOPIN	Chimie biologique
J. BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
J. CUEILLERON	Chimie
C. EYRAUD	Chimie minérale
A. SARAZIN	Physique nucléaire
J. BOIDIN	Microbiologie et mycologie
G. PERES	Physiologie
G. MESNARD	Electronique
R. GRANDMONTAGNE	Physique
A. BOUTILLIER	Minéralogie
J. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique

MM.	J. DREUX	Chimie organique
	S. TEICHNER	Chimie industrielle
	M. PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
	J.C. MERLIN	Chimie analytique
	M. DUFAY	Physique de l'atmosphère
	G. PHILBERT	Physique
	R. COHEN-ADAD	Chimie
	L. DAVID	Géologie
	J. CHANEL	Psychophysiologie
	G. MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
	J. DEPRAZ	Physique nucléaire
	J. GAUTHIER	Chimie
	F. GAUME	Physique
	R. UZAN	Physique
	J.M. LEGAY	Biologie animale
	A. LAFORGUE	Physique
	J. GERMAIN	Chimie
	M. CHENEVOY	Pétrographie
	J. BIGAY	Astronomie
	Mme ERICSON	Physique
	G. DESCOTES	Chimie organique
	M. LAMBERT	Physique Nucléaire

Professeurs sans chaire

MM.	R. FERON	Mathématiques
	R. GINET	Zoologie
	G. ASCH	Physique
	P. MICHEL	Minéralogie
Mlle	M. MAITROT	Physique
	P. GEVIN	Géologie
	D. PONASSE	Mathématiques
	J. d'INCAN	Physique C.S.U
	P. LEFEBVRE	Mathématiques
	R. PERNET	Mathématiques
	R. CHERY	Physique
	R. BERGEON	Physique C.S.U
Mlle	D. GAUTHERON	Chimie biologique
	A. ERBEIA	Physique
	Y. LEMOIGNE	Botanique
	L. MARTEL	Mécanique
	G. MICHEL	Biochimie
	P. PICARD	Mathématiques
	P. LEBRETON	Biologie végétale
	J. TOUSSET	Chimie
	E. COMBET	Mathématiques
	J. DAVID	Biologie animale

Maîtres de Conférences

MM.	G. DEMARCO	Géologie
	R. SCHMITT	Physique
	A. LAURENT	Chimie organique
	A. ROT	Mathématiques
	P. BETHOUX	Mathématiques
	M. GUSAKOW	Physique
Mle	G. THOMAS	Chimie minérale
	H. BUCHWALTER	Mathématiques C.S.U.
	J. BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	J. COSNIER	Psychophysiologie
Mle	D. LAMOURE	Biologie végétale
	M. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	G. VALLET	Chimie macromoléculaire
	Y. HAUGAZEAU	Mathématiques
	R. ENAY	Géologie
	P. BERTHET	Biologie végétale
	J. BRUN	Biologie animale
	J. DELMAU	Physique
	E. EL BAZ	Physique - Electricité
	R. FONTANGES	Physiologie
	J. HUET	Chimie
	P. REMOND	Mathématiques C.S.U.
	P. JANIN	Mathématiques
	C. RUHLA	Physique
	C. DUPUY	Physique
	M. CHASTRETTE	Chimie
	J. PARIS	Chimie
	J. DAILLIE	Biologie animale
	J.P. LARPENT	Biologie végétale
Mle	M.J. WORBE	Physiologie
	HOLLEY	Psychophysiologie
	BURQ	Physique
	ROUX Albert	Biologie animale

Maître de Conférences adjoint

M. P. PIERRON Chimie

Conseiller administratif

M. J. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. A. ROUX

Personnel exerçant leurs fonctions
à l'I.N.S.A. de LYON

Directeur : M. M. BONVALET

Professeurs

MM. R. GELIN	Chimie organique
R. ARNAL	Electronique
M. PEYRON	Chimie-Physique
L. EYRAUD	Electricité-Electrotechnique
P. LAVIOLETTE	Biologie animale
H. PACHECO	Chimie biologique
E. PERNOUX	Optique
R. ROLIN	Thermodynamique, chimique
	Physique de la matière

Professeurs sans chaire

MM. R. GOUTTE	Electricité-Electrotechnique
J. BOUSQUET	Chimie minérale
C. GUILLAUD	Electricité-Electrotechnique

Maîtres de Conférences

MM. M. CHEVRETON	Chimie
B. CLAUDEL	Chimie
L. CRONENBERGER	Chimie biologique
C. DUC-MAUGE	Chimie
P. GOBIN	Métallurgie
M. GODET	Mécanique
J. GOLE	Chimie macromoléculaire
C. GUITTARD	Physique
J. JOUBERT	Mécanique
J. LAFON	Mathématiques
M. LALANNE	Mathématiques
B. LESPINASSE	Génie chimique
G. MONNIER	Chimie des métaux
J.L. PETIT	Electrotechnique
P. PINARD	Physique de la matière
M. RICHARD	Electricité - Electrotechnique
R. RIVIERE	Cristallographie
J. ROBIN	Chimie industrielle
F. SALLES	Mécanique
L. SICARD	Mécanique
F. STOEBER	Microbiologie

Personnels exerçant leurs fonctions
aux I.U.T. de LYON et de SAINT-ETIENNE

I.U.T. - LYON : Directeur : M. L. FEUVRAIS

Professeur

M. L. FEUVRAIS

Physique

Maîtres de Conférences

MM. B. POUYET

Photochimie

A. VILLE

Biologie appliquée

M. GAILLARD

Electronique

R. BOUCHE

Informatique

I.U.T - SAINT-ETIENNE : Directeur : M. J.C.MERLIN

Maîtres de Conférences

MM. M. COTTON

Génie électrique

M. DAILLER

Physique

Personnels exerçant leurs fonctions
à l'Ecole Centrale Lyonnaise

Professeur sans chaire

M. J. MATHIEU

Mécanique des Fluides

Maîtres de Conférences

Mle G. COMTE-BELLOT
M. GUIRALDENQ

Mécanique des Fluides
Métallurgie physique

Maître de Conférences associé

M. A. MOIROUX

Mécanique appliquée

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Analytique I du Centre de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de Lyon sous la direction de Monsieur le Professeur J.C.MERLIN

Nous sommes heureux de lui témoigner notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé nos recherches et la formation scientifique qu'il nous a donnée.

Nous remercions Monsieur le Professeur CHRISTOL de la Faculté des Sciences de Montpellier du grand honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur PORTHULT pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués dans la partie spectrale de cette thèse.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur A. LAMOTTE, Attaché de recherches au C.N.R.S. pour nous avoir guidé tout au long de cette thèse, permettant ainsi une collaboration fructueuse.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

Les esters phosphoreux sont des agents de synthèse des phosphates et thiophosphates organiques. Très faciles à préparer, les phosphites sont en général peu stables. Ils sont très sensibles à l'hydrolyse en milieu aqueux. De plus l'influence du milieu réactionnel, au cours des synthèses, à partir de ces dérivés phosphoreux, est très marquée.

C'est lors de l'adaptation de la chromatographie sur couches minces à l'analyse des esters thiophosphoriques et phosphoreux que nous avons mis en évidence la sensibilité à l'hydrolyse des phosphites. En effet, des traînées importantes et des taches supplémentaires apparaissaient sur tous les chromatogrammes développés avec des solvants contenant de l'eau. L'influence des solvants non aqueux s'est faite sentir lors des synthèses des thiophosphates par action du soufre sur les esters phosphoreux. Cette influence a été également remarquée par d'autres auteurs (1), (2). L'étude du comportement de ces esters dans différents milieux ne semble pas avoir été entreprise.

Ces résultats personnels, ajoutés aux résultats donnés dans la littérature, nous ont conduit à étudier le comportement de l'acide phosphoreux et de ses esters éthyliques dans l'eau dans les solvants ionisants comme les alcools, et dans des solvants peu solvatants comme le diméthylformamide et l'acétone.

-Nous donnons dans un premier chapitre un rappel des différentes techniques utilisées en signalant particulièrement les conditions spéciales parfois nécessaires aux études envisagées.

-Dans un deuxième chapitre, nous avons envisagé quelques réactions entre les phosphites éthyliques et le soufre. Nous montrons également, sur ces dérivés phosphoreux et thiophosphoriques, les possibilités offertes par la chromatographie sur couches minces en ce qui concerne l'analyse, les études de cinétique et la séparation d'isomères.

-Dans un troisième chapitre, nous étudions le comportement dans l'eau des esters phosphoreux. Nous avons suivi l'hydrolyse du diéthylphosphite en monoéthylphosphite et acide phosphoreux qualitativement par chromatographie et quantitativement par dosage potentiométrique.

Le comportement de l'acide phosphoreux et de ses esters éthyliques dans les milieux non aqueux est étudié dans un quatrième et dernier chapitre. Les études ont porté dans un certain nombre de solvants de type différent (constante diélectrique différente, pouvoir ionisant ou solvatant différent, caractère acide ou basique différent).

CHAPITRE I

Techniques utilisées

—

CHAPITRE I

TECHNIQUES UTILISEES

Nous avons principalement utilisé quatre techniques :

- La chromatographie : Cette technique est devenue courante en raison des nombreux avantages qu'elle offre. Nous n'avons utilisé que la chromatographie sur couches minces d'adsorbants qui nous a permis de résoudre un grand nombre de problèmes difficiles à élucider par d'autres méthodes.

- La potentiométrie et la conductimétrie : Bien que très utilisées pour les dosages en milieux aqueux et non aqueux, ces méthodes posent quelques difficultés pratiques dans les solvants anhydres. Elles nous ont cependant permis de réaliser des études quantitatives intéressantes.

- La résonance magnétique nucléaire : C'est une technique beaucoup plus récente mais qui se développe énormément à l'heure actuelle. Nous avons utilisé cette méthode en résonance du proton, notamment pour la mise en évidence de liaisons hydrogène dans différents milieux.

I.1 - Chromatographie sur couches minces.

Nous avons utilisé cette technique en raison des avantages qu'elle présente sur la chromatographie sur papier :

- utilisation de supports variés (silice, cellulose, alumine...),
- utilisation de révélateurs puissants inutilisables sur papier (acide sulfurique...),
- utilisation de températures supérieures à 100°C lors de la révélation.
- rapidité de saturation des cuves et rapidité de développement.

La technique de base est celle développée par STAHL⁽³⁾. Nous y avons apporté quelques modifications dans les détails pratiques.

a) Equipement et préparation des plaques.

L'équipement de base est celui de la Firme DESAGA. L'épandeur permet l'obtention de couches d'épaisseur variable entre 0,25 et 2 mm. Les cuves de développement sont rectangulaires, de dimensions réduites et avec couvercle rodé afin de permettre une meilleure et rapide saturation de la cuve. Les plaques de verre servant de support sont de différentes dimensions : 5 x 20 cm, 10 x 20 cm et 20 x 20 cm.

Nous avons utilisé deux types d'absorbants : le gel de silice et la cellulose. Le gel de silice, "Kieselgel G Merck", contient du gypse comme liant tandis que le "Kieselgel H Merck" n'en contient pas. La cellulose est de la "cellulose Schleicher et Schül 140 et 142 dg" sans plâtre et autoliante. Les proportions d'adsorbant données pour la préparation des plaques sont valables pour cinq plaques de 20 x 20 cm et une épaisseur de couche de 0,275 mm.

- Les plaques de cellulose sont obtenues à partir de 10 grammes de poudre délayés dans 90 millilitres d'eau. Il est très difficile d'obtenir une suspension homogène. Il faut un long broyage ou utiliser un mélangeur. La cellulose n'adhère pas immédiatement à la plaque et celle-ci doit reposer deux à trois heures avant d'être manipulée. Le séchage est terminé en portant les plaques une heure à l'étuve à 50°C. L'emploi d'amidon de maïs (200 milligrammes) dans le mélange, en servant de liant, permet un gain de temps appréciable.

- Les plaques de gel de silice sont préparées à partir de 30 grammes de "Kieselgel" dans 70 millilitres d'eau. Le mélange doit être rapidement fait car il se prend en masse environ quatre minutes après. Les plaques sont séchées à l'air et à l'étuve. L'activation des plaques à 110°C n'a pas apporté d'amélioration aux résultats obtenus.

b) Améliorations techniques et dépôt de la substance.

Rares sont les solvants et les adsorbants, même les plus purs, qui ne contiennent des impuretés. Lors du développement, ces impuretés s'accumulent au front de solvant et gênent considérablement le dépouillement du chromatogramme dans cette région. Pour pallier cet inconvénient, nous préférons effectuer un premier développement "à blanc" de la plaque vierge de substance. Dans ce premier temps, nous laissons le solvant monter à 15 cm du bord inférieur de la plaque puis nous évaporons ce solvant par chauffage à l'étuve. Les impuretés se trouvent ainsi accumulées au-delà des 10 cm nécessaires au développement et ne gêneront pas l'exploitation du chromatogramme (figure 1). Nous avons également cherché à éliminer les effets de bord qui provoquent une montée irrégulière du solvant. Deux traits verticaux tracés à 1 cm des extrémités latérales évitent ces inconvénients (figure 1).

Les substances étudiées sont mises en solution, dans un solvant volatil adéquat, entre 0,5 et 2% suivant la teneur en phosphore et soufre du composé. Ces substances sont ensuite déposées à 2 cm du bord inférieur de la plaque, avec un capillaire ou une micropipette, sous forme de taches de 3 mm de diamètre ou sous forme de bandes étroites de 2 mm de largeur (figure 1). Le dépôt des taches sous forme de bandes permet de recueillir des quantités plus importantes de substance que l'on peut éluer en vue d'études ultérieures.

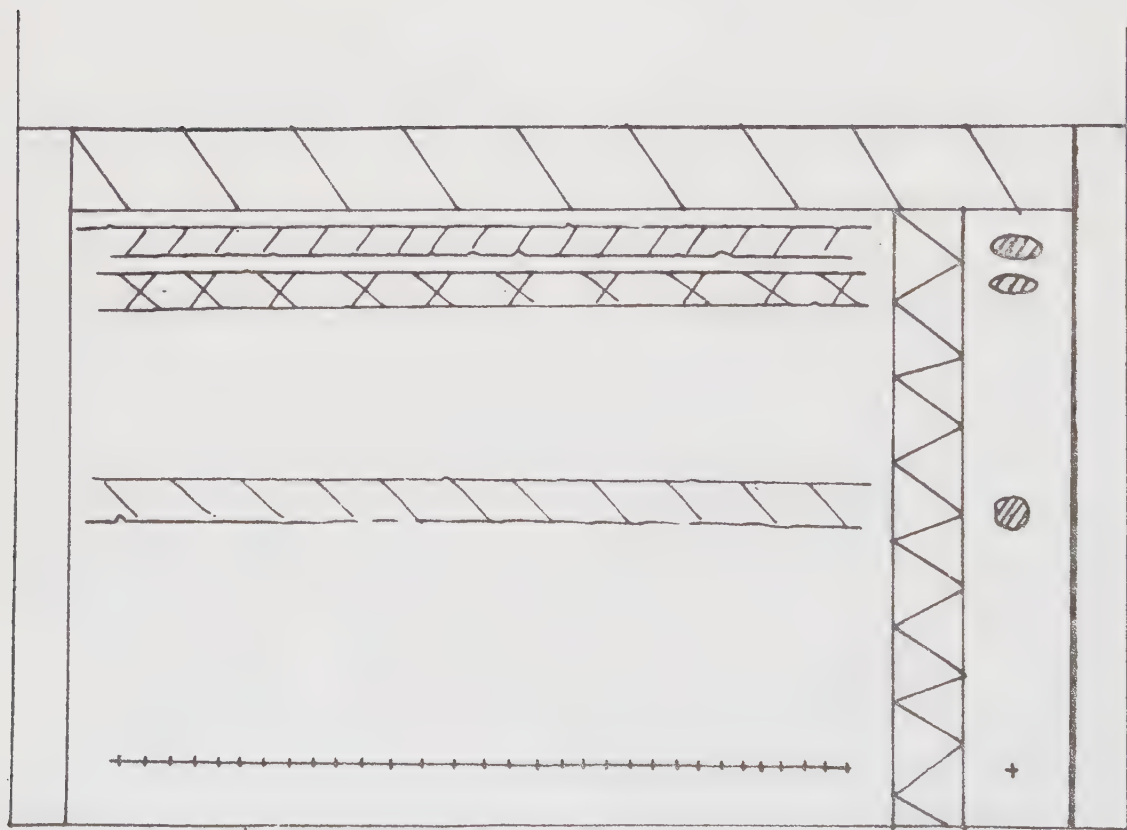


Figure 1 : Chromatogramme sur couche mince

Dans ce cas, il est possible de diviser la plaque en deux parties :

-1'une dans laquelle la substance déposée sous forme de tache est révélée après le développement pour localiser les composants,

-la seconde dans laquelle la substance est déposée sous forme de bande. Dans cette partie de la plaque, on récupère, après développement, les bandes d'adsorbant à la hauteur des taches.

c) Développement et recherche du solvant.

Le choix du solvant est fondamental. Dans sa thèse, LAMOTTE⁽⁴⁾ a examiné le problème de la recherche du solvant. Il n'y a pas de règle générale et il faut un grand nombre d'essais avant d'arriver au résultat*. Nous avons repris, dans nos expériences pour la chromatographie sur gel de silice, les solvants mis au point par LAMOTTE, et pour la chromatographie sur plaque de cellulose, ceux mis au point par CRAMER⁽⁵⁾. Nous nous sommes attaché ensuite à chercher un solvant pour la chromatographie des phosphites, substances sensibles à l'hydrolyse, et des thiophosphates.

Les solvants sont introduits dans la cuve de manière à en recouvrir le fond sur une hauteur de 0,5 à 1 cm. La saturation de la cuve, rapide (2 heures) peut être accélérée (30 minutes) en tapissant les parois de la cuve par du papier filtre plongeant dans le solvant.

* Cependant, nous tentons actuellement d'établir un rapport entre la nature du composé phosphoré à chromatographier, l'adsorbant et le solvant de développement. Les premiers résultats obtenus avec les organophosphorés totalement estérifiés ou "neutres" sont très encourageants.

L'influence de la température se fait sentir sur les temps de développement et sur les Rf des substances.

d) Révélation.

Le chromatogramme développé est séché à l'étuve à une température voisine de 80°C pour les plaques de cellulose et de 110°C pour les plaques de silice. Après refroidissement, on vaporise sur le chromatogramme le révélateur approprié. Une originalité de la méthode que nous proposons est que le même réactif, à base de molybdate d'ammonium, permet la révélation de tous les dérivés phosphorés et de plus d'en distinguer les différents groupes (phosphates, phosphites et thio-phosphates).

Le réactif molybdique utilisé a la composition suivante pour un litre : 250 ml de molybdate d'ammonium en solution à 4% dans l'eau - 20 ml d'acide chlorhydrique concentré - 50 ml d'acide perchlorique (70%) et 680 ml d'eau distillée.

Après vaporisation, les plaques sont portées dix minutes à l'étuve aux températures précitées, puis refroidies à l'air. Les esters soufrés se révèlent immédiatement. Pour faire apparaître les esters non soufrés, la plaque doit être passée sous un courant d'hydrogène sulfuré. Certains phosphites organiques peuvent également se révéler sous forme de taches bleues avant de passer le chromatogramme sous ce courant d'hydrogène sulfuré. Il faut cependant attendre un certain temps. Dans le tableau I, nous signalons les différentes possibilités offertes par le réactif molybdique.

Il est possible d'utiliser la chromatographie sur couches minces pour des études quantitatives. Il existe diverses

possibilités : des mesures directes par densitométrie ou radiochromatographie ou des mesures indirectes avec élution des taches et analyse par d'autres techniques courantes. Nous n'avons pas eu à utiliser ces méthodes au cours de ce travail pour différentes raisons : les résultats obtenus dans les synthèses (chapitre II) nous ont rapidement conduit à des études en milieu non aqueux et, de plus, les manipulations du trichlorure de phosphore marqué au P^{32} et nécessaire à la préparation des phosphites radioactifs posent des problèmes de sécurité. L'utilisation de cette technique de radiochromatographie est cependant envisagée pour des études ultérieures.

TABLEAU I

Révélation des composés organophosphorés avec le réactif molybdique

Substance	Vaporisation du réactif molybdique		puis passage à H_2S
	(à froid)	(à chaud)	
(I) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}-\text{O}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Pas de révélation	Pas de révélation	Spot bleu sur fond brun
(II) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}-\text{O}- \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	Pas de révélation	Spot bleu (sur fond blanc)	"
(III) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Spot bleu (sur fond blanc)	Spot bleu (sur fond blanc)	"
(IV) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	Spot rose (sur fond blanc)	Spot bleu (sur fond blanc)	"
(V) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \\ -\text{P}-\text{OH} \\ \end{array}$	Pas de révélation	Pas de révélation ou spot bleu (sur fond blanc après un certain temps)	Spot bleu (sur fond brun)

I.2 - Méthodes potentiométriques et conductimétriques.

Ces méthodes sont très courantes et ne posent aucun problème du point de vue pratique. Cependant, certaines modifications sont nécessaires en ce qui concerne l'appareillage et les conditions de travail pour les utiliser dans les milieux non aqueux.

Nous nous sommes inspiré d'un grand nombre d'articles et revues concernant ces milieux^(6,7,8,). Nous avons principalement travaillé avec les solvants suivants : eau, alcools, diméthylformamide et acétone. Les solvants non aqueux utilisés sont des produits Merck "pour analyses", produits qui se sont révélés (chapitre IV) comme contenant le moins d'impuretés.

I.2.1 - Potentiométrie.

Pour travailler dans les milieux non aqueux, il est nécessaire d'utiliser un potentiomètre à forte impédance d'entrée en raison de la grande résistance de ces milieux. Le potentiomètre METROHM E-388 convient parfaitement pour ce type de dosage.

Le choix des électrodes pour ces différents milieux n'a pas posé de grands problèmes. Dans les milieux aqueux, alcooliques et hydroalcooliques, le couple d'électrodes-électrode en verre, électrode au calomel à remplissage d'eau saturée de KCl- est très satisfaisant. Dans le diméthylformamide, le couple d'électrodes Tacussel -électrodes DMF B.10 et DMF C.10 convient parfaitement. Dans l'acétone, le choix est plus difficile mais nous avons obtenu un résultat convenable en utilisant une électrode en verre pour milieu aqueux mais maintenue au repos dans l'acétone et une électrode au calomel à remplissage de méthanol saturé de KCl.

Toutes ces électrodes sont à rodage adapté à la cellule de dosage et sont conservées au repos dans les milieux correspondants.

La cellule de dosage est à double enveloppe. Dans l'enceinte extérieure circule de l'eau maintenue à la température désirée par un ultrathermostat LAUDA. Cette cellule est à couvercle rodé et possède cinq entrées. Deux de celles-ci sont réservées au couple d'électrodes, une à l'addition de titrant, la quatrième à l'arrivée d'azote. Quant à la cinquième ouverture, elle peut permettre l'introduction des réactifs et le contrôle de la température au cours des dosages.

La burette est une burette de 5 ml graduée de 0,02 en 0,02 ml. Cependant, une meilleure précision est obtenue par addition à la goutte et lecture sur la burette ensuite.

L'agitation magnétique, l'ultrathermostat, le potentiomètre doivent être reliés à une même terre très efficace pour assurer l'obtention de potentiels stables. Comme solutions titrantes, nous avons utilisé en milieu aqueux des solutions d'acide perchlorique et de soude à différentes concentrations. En milieu alcoolique et hydroalcoolique, les titrants basiques pour doser les acides étaient soit la potasse (en milieu alcoolique) soit la soude (en solution aqueuse). En milieu DMF ou acétone, nous avons utilisé les titrants suivants :

- potasse éthanolique (0,1 N),

- hydroxyde de tétrabutylammonium et hydroxyde de tétraméthylammonium en solutions 0,1M dans le mélange isopropanol-méthanol. Le titre de ces solutions est à vérifier fréquemment.

I.2.2 - Conductimétrie.

L'utilisation du conductimètre Tacussel CD 6 avec une électrode double "Beckmann" permet des dosages corrects dans les milieux étudiés. Le reste de l'appareillage est celui utilisé en potentiométrie.

I.3 - Résonance magnétique nucléaire.

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire est une forme de spectrométrie d'absorption au même titre que les spectrométries infra-rouge et ultraviolette. L'absorption, dans certaines conditions, de radiations électromagnétiques dans la région des fréquences radio est fonction de la structure du composé étudié et dépend de la présence de certains noyaux dans la molécule. Il n'est pas question ici d'exposer la théorie de cette spectrométrie mais nous pouvons signaler quelques ouvrages ^{(9),(10),(11),(12)} fort utiles au chimiste qui ne veut pas affronter des calculs mathématiques détaillés pour s'initier à cette méthode. Les spectres ont été réalisés par le service R.M.N de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lyon avec un appareil VARIAN A 60. Cet appareil fonctionne à une fréquence de 60 mégacycles par seconde et est limité à la seule résonance magnétique du proton.

Il est cependant nécessaire de rappeler brièvement quelques définitions de grandeurs caractéristiques des spectres de résonance magnétique nucléaire.

I.3.1 - Déplacements chimiques δ .

Le noyau est protégé par ses électrons dont la densité est variable suivant la nature des liaisons et cette variation donne lieu à des "déplacements chimiques" qui s'étendent sur un domaine de l'ordre de 1000 cycles par seconde

pour un champ magnétique correspondant à 60.10^6 cycles par seconde. Sous l'action du champ magnétique de l'appareil, les électrons subissent une circulation qui engendre un champ magnétique opposé au champ appliqué ce qui provoque un effet, dit effet d'écran. L'importance de cet effet d'écran est donc fonction de la densité des électrons en mouvement.

Ces effets sont très faibles, et les déplacements chimiques δ qui en résultent sont de l'ordre de quelques parties par millions que l'on exprime par rapport à une référence (tétraméthylsilane $(CH_3)_4Si$).

δ est un nombre négatif et l'on utilise seulement sa valeur absolue. δ peut être donné en p.p.m (parties par millions) ou en c.p.s (cycles par seconde) mais est toujours indépendant de l'appareil. La précision obtenue pour δ est voisine du cycle par seconde.

Pour les protons d'environnement chimique différent, le spectre présente une série de pics, caractérisés par des δ différents et dont la surface est proportionnelle au nombre de protons qu'ils représentent.

I.3.2 - Couplage spin-spin.

Bien que δ donne des informations importantes sur la structure de l'échantillon, des connaissances supplémentaires sont apportées par le couplage spin-spin. C'est le couplage indirect des spins de divers protons par l'intermédiaire des électrons de liaison. Cette influence se manifeste par un doublement des pics et est caractérisée par la distance J entre ces deux pics. J, dite constante de couplage, est indépendante du champ appliqué et s'exprime en cycles par seconde. Les constantes de couplage entre protons dépassent rarement une vingtaine de cycles.

Donc, les deux grandeurs fondamentales sont δ , le déplacement chimique, qui se rapporte principalement à l'environnement électronique du proton considéré et J, le couplage spin-spin qui caractérise surtout les liaisons entre noyaux couplés.

I.3.3 - Facteurs intervenant sur l'effet δ et l'effet J.

-L'effet δ et l'effet J seront très sensibles, mais d'une manière différente aux perturbations que subit une molécule. L'effet δ varie beaucoup lorsque les perturbations ont pour origine des effets de dipôles électriques, magnétiques, des effets inductifs etc..., l'effet J par contre est particulièrement sensible à la nature des liaisons (degré d'hybridation d'un des noyaux couplés etc...)

-L'effet δ dans le cas des protons permet de les classer par exemple un hydrogène acide, éthylénique, acétylénique, benzénique etc... D'autre part, pour de nombreux composés, l'effet δ dépend du solvant utilisé, de la concentration, et même dans certains cas de la température. Il permet donc d'étudier les associations moléculaires.

-L'effet δ permet de suivre une réaction chimique à condition qu'elle soit relativement lente. Une telle étude peut être faite à différentes températures. Les appareils commerciaux actuels peuvent fonctionner entre -100°C et 200°C environ.

-L'effet J par l'existence et la valeur des constantes de couplage apporte de précieux renseignements ; cet effet est très sensible :

-à la position des noyaux couplés ; D'une manière générale, il décroît lorsque les noyaux s'éloignent les uns des autres.

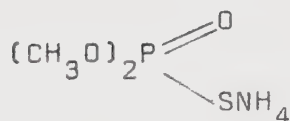
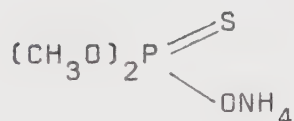
-au nombre des noyaux couplés, un hydrogène voisin d'un CH_3 ou d'un CH_2 n'aura pas la même structure fine.

-à l'hybridation et à la longueur des liaisons, c'est le cas du couplage J entre un hydrogène et le carbone 13 ou couplage H-P chez les organophosphorés (phosphore tricoordonné et tétracoordonné).

-à l'effet des électronégativités comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

-aux isoméries.

L'effet J ne dépend pratiquement pas de la température. Dans certains cas, il dépend du solvant, comme par exemple le couplage CH_3OP des composés présentant une tautomérie thiono-thiolo :



—

C H A P I T R E I I

*Chromatographie des phosphites et thiophosphates organiques.
Applications aux séparations d'isomères, aux analyses de substances et aux contrôles de synthèse.*

CHAPITRE II

Chromatographie des phosphites et thiophosphates organiques. Applications aux séparations d'isomères, aux analyses de substances et aux contrôles de synthèse.

Au cours de synthèses de composés organophosphorés, il est fréquent d'aboutir à des mélanges fort complexes ou de rencontrer des substances qui se dégradent. Les paramètres qui agissent sur la dégradation sont mal définis.

Nos propres travaux dans ce domaine ont principalement porté sur les organothiophosphates. Il est possible de les préparer suivant un grand nombre de méthodes^{(13), (14) (15)} mais nous avons principalement étudié leur préparation par action du soufre sur les organophosphites. Pour suivre cette action et analyser les résultats obtenus, nous avons utilisé la chromatographie sur couches minces qui a déjà fait ses preuves en tant que méthode d'analyse sûre et rapide. Cette méthode nous a également permis, après la mise au point d'un solvant adéquat, de résoudre quelques problèmes d'isomérisation.

II.1 - Chromatographie sur couches minces de phosphites et thiophosphates organiques.

Les essais de chromatographie des organophosphorés sont peu nombreux. En ce qui concerne les organophosphites, seul NEUBERT⁽¹⁶⁾ a donné quelques résultats mais très incomplets. La chromatographie des organothiophosphates a donné lieu à un plus grand nombre de publications par MARKRYLOWA⁽¹⁷⁾, PETSCHICK⁽¹⁸⁾ et LAMOTTE⁽¹⁹⁾. Cependant, aucun des solvants signalés ne permet une séparation correcte et simultanée de phosphites et de thiophosphates. En général, ces solvants contiennent un certain pourcentage d'eau qui produit sur le chromatogramme des traînées lorsque les substances analysées sont très sensibles à l'hydrolyse telles que les phosphites et quelques esters thiophosphoriques.

Nous avons utilisé la technique mise au point au chapitre (I.1). Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la mise au point d'un solvant est très longue et exige un grand nombre d'essais. Nous avons cependant pu limiter le choix des composants du solvant en fonction des substances à analyser. Les composés organophosphorés étudiés renferment des liaisons à caractère polaire, liaisons phosphore-oxygène et phosphore-soufre. Nous nous sommes inspiré d'une méthode préconisée par RANDERATH⁽²⁰⁾ pour la mise au point du solvant. Cette méthode suggère, d'une manière générale, d'utiliser au moins un mélange de deux solvants, l'un protique (polaire) comme les alcools par exemple, et l'autre aprotique (peu polaire) comme les cétones et les hydrocarbures. Il est possible ensuite d'ajouter une certaine quantité d'eau pour élever le pouvoir éluant du mélange.

L'addition d'acide (acide acétique, trichloracétique...) ou de base (ammoniaque principalement) en petites quantités

permet souvent d'affiner la séparation en permettant l'obtention de taches très fines et ramassées et en supprimant les traînées et comètes.

II.1.1 - Mise au point du solvant.

Nous n'avons utilisé que le gel de silice comme adsorbant. En effet, nous avons rencontré certains triesters thiophosphoriques très résistants à l'hydrolyse dont la révélation se révélait de ce fait impossible sur les couches de cellulose (chapitre I.1). Nous avons utilisé le triéthylthiophosphate et le diéthylphosphite pour la mise au point du solvant. Ce choix est dicté par le fait que le premier, très résistant à l'hydrolyse, pose des problèmes de révélation tandis que le second, très sensible à l'hydrolyse, pose des problèmes de développement.

Nous avons pris comme point de départ le solvant (I) mis au point par LAMOTTE⁽²¹⁾ pour la séparation des esters phosphoriques. Ce solvant intéressant pour les esters thiophosphoriques ne convient pas pour les organophosphites.

Solvant(I): acétone - alcool butylique tertiaire - eau -
ammoniaque concentrée (40-50-10-10)

Dans une première étape, nous avons envisagé le remplacement de l'acétone par des substances plus polaires : diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, acétonitrile. Le premier n'apporte aucune amélioration (importantes traînées), le second gêne la révélation sur plaques de silice. L'acétonitrile s'est révélé un solvant plus intéressant. Nous avons étudié alors le comportement du solvant (II).

Solvant(II) : acétonitrile - alcool butylique tertiaire -
eau - ammoniaque concentrée (40-50-10-10)

Les Rf des substances étudiées sont très peu différentes de ceux obtenus avec le solvant (I). Ainsi pour le triéthylthiophosphate, nous obtenons un $R_f=0,96 - 0,97$ avec le solvant (I) et un R_f de $0,98$ avec le solvant (II). L'avantage de ce solvant est cependant de permettre un développement plus rapide. Le temps de développement, pour une montée de 10 cm du solvant est ramené de 45 minutes avec le solvant (I) à 30 minutes avec le solvant (II) (25°C). Mais le problème posé par les produits sensibles à l'hydrolyse n'est pas résolu en raison de la présence d'eau et d'ammoniaque en quantité importante.

Dans une seconde étape, nous avons envisagé la suppression de l'eau, puis de l'ammoniaque dans le solvant (II). Les solvants (III) et (IV) ont été étudiés.

Solvant_(III) : acétonitrile - alcool butylique tertiaire-ammoniaque concentrée (50-40-10).

Solvant_(IV) : acétonitrile - alcool butylique tertiaire (50-50).

Le solvant (IV) s'est révélé peu intéressant. La présence de traînées sur le chromatogramme empêche toute séparation correcte.

Le solvant (III) a permis d'excellentes séparations avec un temps de développement réduit (25 à 30 minutes suivant la température). Ce solvant nous a servi pour certaines études : séparation d'isomères, analyse de substances, contrôles de synthèses.

L'acétonitrile Merck doit être cependant distillé avant son utilisation. L'alcool butylique tertiaire Merck convient parfaitement ainsi que l'ammoniaque concentré (22°B) Merck.

Du point de vue pratique, il est possible, par de légères modifications du pourcentage d'ammoniaque dans le solvant, d'améliorer la séparation de certains composés mais au détriment d'autres. Ces modifications ne peuvent être intéressantes que dans des cas très précis de mélanges déjà connus.

II.1.2 - Résultats.

Nous donnons sous forme de tableau les résultats obtenus pour la chromatographie des phosphites et thiophosphates. Nous avons principalement travaillé dans la série des esters éthyliques (tableau II) mais cependant la méthode est également valable pour d'autres esters phosphoreux. Nous donnons également, à titre de comparaison, lorsque cela était possible, les Rf obtenus avec le solvant (I) de LAMOTTE.

TABLEAU II

Rf de quelques phosphites et thiophosphates éthyliques

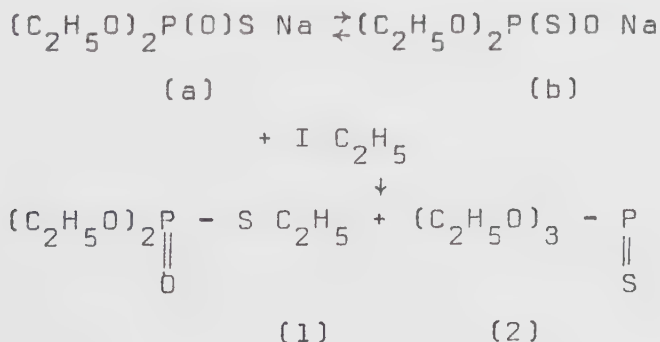
Substances	Solvant III		Solvant I	
	17°C	25°C	17°C	25°C
Triéthylphosphite (a)	0,93	0,96	0,93	0,96
Diéthylphosphite (b)	0,83	0,85	0,40	0,55
Monoéthylphosphite (c)	0,08	0,08	0,08	0,10
Acide phosphoreux	0,00	0,00	0,00	0,00
O.O.O triéthylthiophosphate (d)	0,92	0,96	0,94	0,98
O.O.S triéthylthiophosphate (d)				0,90
Diéthylthiophosphate (e)	0,55	0,58	0,62	0,65
Monoéthylthiophosphate (e)	0,05	0,05	0,06	0,08
Tétraéthylthiopyrophosphate (f)		0,65	0,65	0,70
			0,85	0,94

- (a) Triéthylphosphite préparé par action du trichlore de phosphore sur l'alcool éthylique ⁽²²⁾ (ou produit commercial) après distillation.
- (b) Diéthylphosphite préparé par action du trichlorure de phosphore sur l'alcool éthylique ⁽²³⁾ (ou produit commercial) après distillation.
- (c) Monoéthylphosphite obtenu lors de l'hydrolyse du diéthylphosphite (chapitre III).
- (d) Préparés suivant les méthodes signalées au chapitre II.2.1.
- (e) Préparés suivant les méthodes signalées au chapitre II.2.3.
- (f) Préparés suivant les méthodes signalées au chapitre II.2.2.

II.2 - Applications de la chromatographie sur couches minces.

II.2.1 - Etude d'isomérisation - Séparation d'isomères.

Il a été possible, avec le solvant (III) de séparer les deux isomères : le O.O.S triéthylthiophosphate ⁽¹⁾ et le O.O.O triéthylthionophosphate ⁽²⁾. Ces deux isomères sont obtenus ensemble par action de l'iodure d'éthyle sur le sel de sodium de l'acide diéthylthiophosphorique ⁽²⁴⁾ suivant la réaction :



Les deux formes (a) et (b) du diéthylthiophosphate de sodium sont signalées comme tautomères dans la littérature⁽²⁵⁾ avec une prédominance de la forme "thiono" dans l'eau et de la forme "thiol" dans les alcools. La présence des deux formes isomères du triester a été confirmée par la présence sur les spectres de résonance magnétique nucléaire des deux couplages :

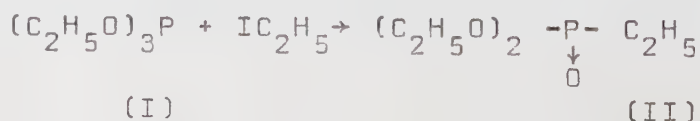


La localisation des taches respectives a été permise par l'obtention de ces deux composés séparément, et à l'état pur par d'autres méthodes⁽²⁶⁾. Nous avons, lors de la révélation, rencontré plus de difficultés à hydrolyser la substance (2) que la substance (1). Après vaporisation du réactif molybdique, il faut 10 minutes de chauffage pour faire apparaître la tache bleue relative au composé (1) et plus de 15 minutes pour celle relative au composé (2). Ce résultat confirme la plus grande résistance à l'hydrolyse des liaisons P-O-R.

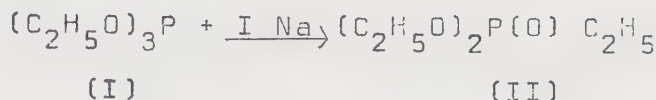
Nous avons également tenté la séparation de deux autres formes isomères : phosphite (I) et phosphonate (II). Deux réactions sont possibles pour passer de la forme (I) à la forme (II). La réaction d'ARBUZOV⁽²⁷⁾ permet de passer des triesters phosphoreux aux phosphonates suivant la réaction :



Il y a isomérisation lorsque R=R', et par chauffage du triéthylphosphite avec l'halogénure d'éthyle on obtient, avec un bon rendement (70%), l'éthyl phosphonate d'éthyle⁽²⁸⁾.



Cependant une autre méthode est également valable en chauffant le triéthylphosphite avec de l'iodure de sodium sec comme agent d'isomérisation :



La séparation de ces isomères avec les solvants utilisés n'est pas très nette et l'on n'a pu obtenir une différence de R_f supérieure à 0,02. Ce problème est à approfondir et nous envisageons d'autres possibilités dans ce domaine pour la suite de nos recherches.

II.2.2 - Analyse de substances - Etude du tétraéthyl- dithiopyrophosphate.

A la suite des résultats obtenus par LAMOTTE⁽⁴⁾ sur les esters polyphosphoriques : impossibilité d'obtenir des produits purs, présence de différents composés dans le produit distillé et analogie avec les résultats obtenus par VAN WAZER par résonance magnétique nucléaire, nous avons effectué une étude analogue sur le dithiopyrophosphate tétraéthylique. Il est préparé par hydrolyse contrôlée du monochlorothiophosphate diéthylique⁽²⁹⁾ suivant la réaction :



Le produit obtenu après distillation ($E_b_{3\text{mm Hg}} = 142-143^\circ\text{C}$) possède un indice de réfraction et un spectre infra-rouge conforme aux données de la littérature. Cependant, chromatographié sur couches minces de silice avec le solvant (III), il apparaît impur. Trois taches correspondant à des substances soufrées sont présentes sur le chromatogramme (figure 1, chapitre I):

- .La première de ces taches à $R_f=0,95-0,98$ correspond au triéthylthiophosphate.
- .La deuxième tache à $R_f=0,65$ correspond au diéthylthiophosphate.
- .La troisième tache à $R_f=0,45$ est attribuée, pour différentes raisons, au dithiopyrophosphate tétraéthylique.

Les résultats chromatographiques ont été confirmés par l'utilisation du solvant (I) et ces résultats ressemblent fort à ceux obtenus pour le pyrophosphate tétraéthylique. Il est donc possible de conclure à l'existence de ce pyrothiophosphate sous forme de "mélange".

Cependant, en raison du danger de toxicité présenté par ces produits, nous avons renoncé jusqu'à maintenant à poursuivre ces travaux du point de vue quantitatif, soit par potentiométrie, soit par radiochromatographie.

II.2.3 - Contrôle de synthèses - Action du soufre sur les phosphites.

L'action du soufre sur les phosphites doit théoriquement conduire aux thiophosphates organiques. Cette action très simple en théorie présente des difficultés certaines en pratique. La méthode chromatographique mise au point dans le chapitre II.1 nous a permis de contrôler ces synthèses et de faire apparaître certaines difficultés et certaines inexactitudes rencontrées dans la littérature. Tous les thiophosphates dont l'obtention est possible au cours de ces synthèses ont été également préparés par d'autres méthodes afin d'avoir des substances de référence.

Les deux réactions envisagées concernent l'addition du soufre sur le triéthylphosphite et sur le diéthylphosphite.

Les phosphites utilisés sont des produits commerciaux ou préparés par action du trichlorure de phosphore sur l'alcool éthylique⁽²³⁾. Le soufre est du soufre en "fleur" "Prolabo pour analyses" finement pulvérisé.

II.2.3.1 - Réaction du soufre avec le triéthylphosphite.

Deux méthodes équivalentes sont possibles. L'une par action directe du triéthylphosphite avec le soufre⁽³⁰⁾, l'autre par action du soufre sur le trichlorure de phosphore en présence d'alcool⁽³¹⁾. L'efficacité des deux réactions est du même ordre de grandeur mais la première méthode évite, lors de la distillation, d'avoir à séparer le triéthylthiophosphate d'un second composé comme le chlorothiophosphate diéthylique.

Nous avons utilisé la méthode qui consiste à fixer directement le soufre sur le triéthylphosphite suivant la réaction :

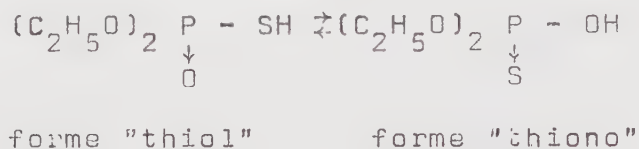


Du point de vue pratique, la synthèse est réalisée en chauffant 1 mole de triéthylphosphite (135 g) avec 1 atome gramme de soufre (32 g) à reflux pendant trois heures dans du sulfure de carbone. Après filtration, la solution est distillée et le triéthylthiophosphate recueilli à 96°C sous 14 mm de mercure.

L'indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4458$ est conforme aux données de la littérature et la chromatographie sur couches minces confirme la présence d'une substance unique. La préparation de cet ester ne pose aucun problème à condition d'avoir du triéthylphosphite très pur et fraîchement distillé.

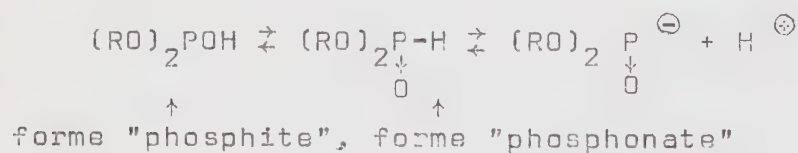
II.2.3.2 - Réaction du soufre avec le diéthylphosphite.

L'obtention du diéthylthiophosphate pose des problèmes que nous n'avons pas rencontrés lors de la synthèse du triéthylthiophosphate. En effet, cet ester se présente sous forme d'un équilibre entre deux formes tautomères "thio" et "thiono" :



Ce diéthylthiophosphate est instable et il est préparé et conservé principalement sous forme de sel d'ammonium ou de potassium.

Cependant, quelques recherches sur l'action directe du soufre sur le diéthylphosphite sont signalées dans la littérature. Les principaux travaux effectués dans ce domaine sont l'oeuvre de KABACHNICK⁽¹⁵⁾. Le schéma réactionnel suivant est proposé :



Il apparaîtrait, d'après ce schéma, que l'addition du soufre doit être facilitée par un solvant favorisant l'existence du diéthylphosphite sous la forme "phosphonate". Ce solvant doit avoir également un caractère basique pour agir en tant qu'accepteur de proton.

Quelques résultats sont venus confirmer cette théorie. En effet, des rendements très faibles en diéthylthiophosphate ont été obtenus dans les milieux réactionnels tels que l'éthanol (8,8), le toluène (10,6), le benzène (12,6) et l'éther éthylique (13,5%) tandis que KABACHNICK et GOLUBEVA⁽³²⁾ signalent avoir obtenu un rendement de 70% en opérant dans le dioxanne.

Au sujet de ce solvant, nous signalons n'avoir jamais pu obtenir un rendement supérieur à 15% en opérant suivant la méthode décrite par KABACHNICK et GOLUBEVA⁽³²⁾. Ces auteurs ont également renoncé à ce solvant au profit de la triéthylamine malgré le rendement plus faible (50%) obtenu avec celle-ci.

A l'heure actuelle, le solvant qui conduit aux meilleurs résultats est la triéthylamine. Nous allons cependant montré dans la partie expérimentale que le problème est loin d'être complètement résolu.

Partie expérimentale.

Il faut d'abord signaler que les modes opératoires donnés par ces auteurs russes sont très succincts et manquent totalement de détails pratiques.

A 69,5 g de diéthylphosphite dans 100 à 120 ml d'éther sont ajoutés 16 g de soufre puis 50,5 g de triéthylamine. La réaction est alors vigoureuse ; après refroidissement, à -20°C, on constate la formation d'une couche du sel désiré. Le sel mis en solution dans l'eau est traité avec de l'acide chlorhydrique concentré dans un bain de glace. Le thiophosphate désiré est ensuite relargué avec du chlorure d'ammonium puis extrait au benzène. La solution extraite est ensuite distillée et le diéthylthiophosphate recueilli à 106°C sous

2,5 mm de mercure. Le rendement est signalé comme étant de 54%. Cette synthèse est très difficile à réaliser du point de vue pratique. Après un nombre important d'essais, nous sommes parvenu au stade de la distillation où s'est alors posé le problème le plus important : il nous a été impossible, malgré des conditions de température et pression correctes pendant la distillation, d'obtenir le produit désiré. Effectuée sous une pression de 2 à 3 mm de mercure, la distillation nous a donné deux fractions : l'une recueillie à 48-49°C et qui est du diéthylphosphite n'ayant pas réagi et la seconde recueillie à 106-107°C et qui devrait être, d'après les données de la littérature, le diéthylthiophosphate désiré. Cependant, dans le récepteur contenant cette seconde fraction, il se forme de petits flocons jaunes au cours même de la distillation. La formation de ce précipité s'accroît avec le temps.

Nous sommes en présence d'une dégradation du diéthylthiophosphate en soufre (précipité floconneux dont nous avons étudié les caractéristiques) et en diéthylphosphite dont la présence a été révélée par chromatographie.

II.2.3.3 - Etude de la dégradation du diéthylthiophosphate.

Etude qualitative.

Nous avons caractérisé le précipité jaune floconneux comme étant du soufre. Il est soluble dans le sulfure de carbone. Son point de fusion, 118°C, correspond bien à celui du soufre.

La solution débarrassée du précipité par filtration est chromatographiée sur couches minces (chapitre II.1). Sur le chromatogramme apparaissent deux taches : l'une correspondant au diéthylphosphite et la seconde à un produit

à un produit soufré dont le R_f est identique à celui du sel d'ammonium du diéthylthiophosphate.

La dégradation ne fait donc aucun doute et nous avons entrepris une étude quantitative de cette dégradation en fonction du temps.

Etude quantitative par potentiométrie.

Nous avons utilisé deux solvants différents pour étudier la composition du mélange recueilli par distillation : l'eau et le diméthylformamide. Nous avons en effet constaté que, bien qu'étant neutre dans l'eau, le diéthylphosphite y était dosable à la suite d'une hydrolyse lente mais quantitative par la base (chapitre III). Au contraire, dans le diméthylformamide, le diéthylphosphite n'est pas dosable et ne subit aucune hydrolyse. Donc dans l'eau, il est possible de doser le diéthylphosphite et le diéthylthiophosphate qui est signalé dans la littérature comme étant un acide fort. Dans le diméthylformamide, seul ce dernier est dosable.

a) Dosages en milieu aqueux.

Nous sommes contraint d'anticiper sur le chapitre qui suit et qui concerne le comportement du diéthylphosphite dans l'eau. Nous avons mis en évidence dans le chapitre III l'hydrolyse, rapide dans l'eau, du diéthylphosphite en monoéthylphosphite, puis en acide phosphoreux. Cette hydrolyse permet le dosage du diéthylphosphite par la soude suivant la réaction :



Cette réaction est lente mais quantitative. Au cours du dosage d'une solution aqueuse de diéthylphosphite par la soude la fin de cette réaction se traduit par un saut de

potentiel entre les pH 8 et 11.

Une solution aqueuse et fraîchement préparée de diéthylphosphite est neutre. Cependant, 24 heures après il commence à s'y former du monoéthylphosphite. Ce monoéthylphosphite est un acide fort dont la neutralisation par la soude conduit à un saut de potentiel entre les pH 2 et 6. Le diéthylphosphite restant réagit avec la soude au cours du dosage suivant la réaction (1) dont la fin se traduit par un second saut de potentiel.

Partie expérimentale.

Une certaine quantité de la solution filtrée est pesée puis mise en solution dans une quantité connue d'eau et immédiatement titrée par la soude. Deux sauts de potentiel sont obtenus :

-le premier saut de potentiel entre les pH 2 et 6 peut, d'après les considérations précédentes, correspondre soit au dosage du monoéthylphosphite formé par hydrolyse du diéthylphosphite, soit à la neutralisation du diéthylthiophosphate présent dans la solution.

La courbe (1a) de la figure 2 correspond uniquement à la neutralisation du diéthylthiophosphate dans la solution. En effet, dans la solution fraîchement distillée, le diéthylphosphite présent n'a pas encore eu le temps de s'hydrolyser (chapitre III). Ce résultat est confirmé par l'analyse chromatographique de la solution qui ne signale aucune présence de monoester.

Les courbes (2a) et (3a) correspondent à la neutralisation du diéthylthiophosphate restant en solution et à celle du monoéthylphosphite formé par hydrolyse du diéthylphosphite. Le sens du déplacement de ces courbes montre que

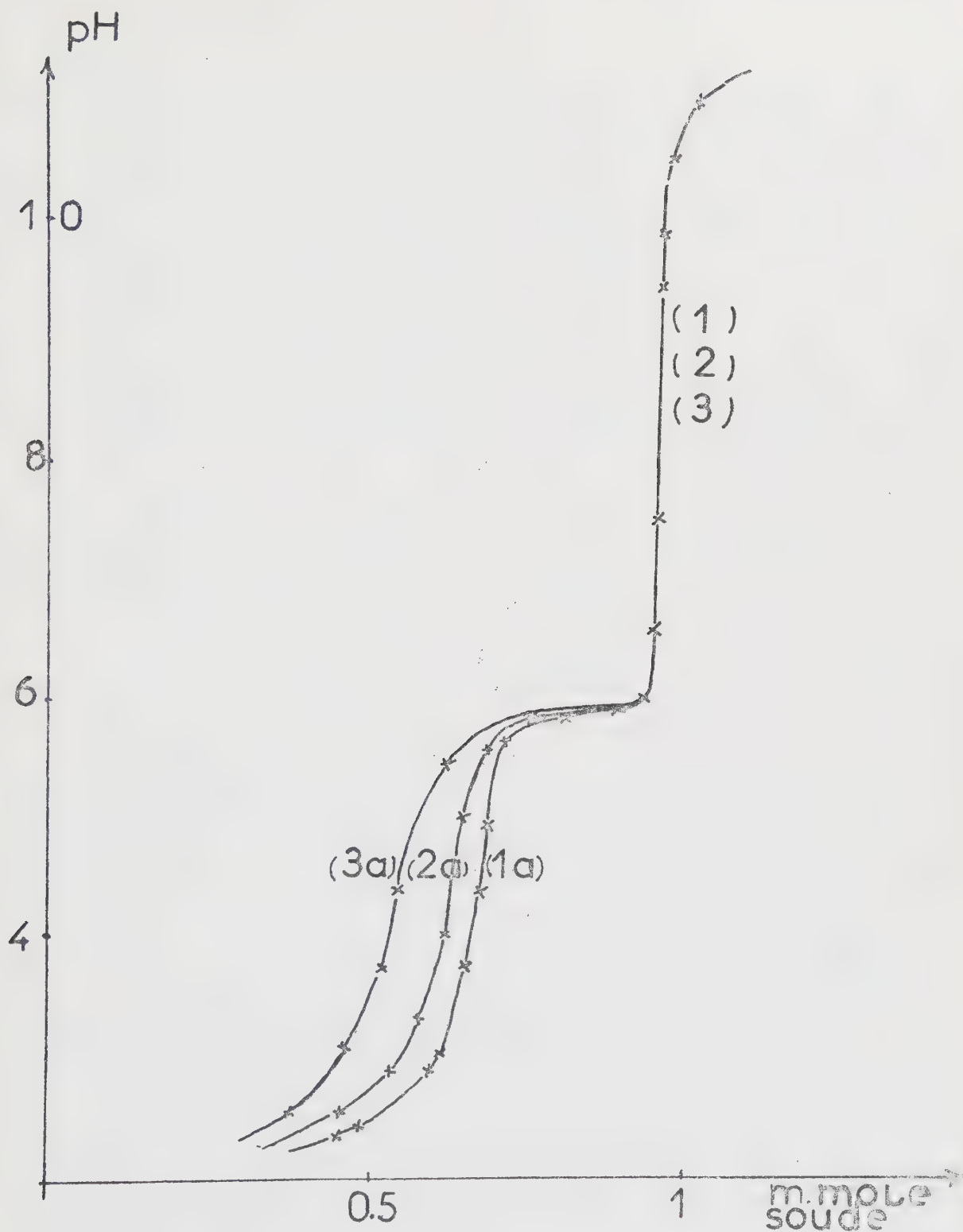


Figure 2 : Dosage d'une solution de diéthylthiophosphate
et évolution au cours du temps.

le diéthylthiophosphate se dégrade plus vite que ne s'hydrolyse le diéthylphosphite.

-Le second saut de potentiel correspond à la réaction (1) et ne concerne que le diéthylphosphite présent en solution, c'est-à-dire la quantité de diéthylphosphite présente au départ, plus celle de diéthylphosphite formé par dégradation au cours du temps de l'ester thiophosphorique mais diminuée de la quantité de diéthylphosphite qui pendant le même temps s'est hydrolysé en monoester. Ce second saut de potentiel est évidemment fixe.

La dégradation du diéthylthiophosphate est plus rapide que ne l'indique la figure 2. Un calcul très précis à ce sujet pourrait être entrepris. Il faudrait tenir compte des résultats obtenus au chapitre III en ce qui concerne la vitesse d'hydrolyse du diéthylphosphite en son monoester, ainsi que de l'influence de la concentration de la solution de diéthylphosphite sur cette vitesse. Une telle cinétique ne présente pas un intérêt particulier, principalement en raison de l'utilisation d'un produit déjà fortement dégradé dès la distillation.

b) Dosages dans le diméthylformamide.

Les dosages dans le diméthylformamide présentent l'avantage de ne concerner que la dégradation de l'ester thiophosphorique. En effet dans ce solvant il n'y a ni possibilité de réaction (1), ni hydrolyse du diéthylphosphite en monoéthylphosphite. Cependant, il faut signaler que la réaction (1) est cependant possible si lors du dosage on remplace la potasse alcoolique par de la soude aqueuse comme titrant. Un saut de potentiel faible est alors visible et correspond quantitativement à la réaction (1).

Avec la potasse alcoolique comme titrant un seul saut de potentiel est obtenu. Il correspond à la neutralisation du diéthylthiophosphate présent dans la solution. Il y a également dégradation de cet ester dans le temps. Cette dégradation est facile à chiffrer (tableau III) :

TABLEAU III

Dégradation du diéthylthiophosphate (en solution dans le diméthylformamide) en fonction du temps.

Temps	Diéthylldithiophosphate	Diéthylphosphite
Aussitôt distillation	72,5%	27,5%
48h	68 %	32 %
7 jours	59 %	41 %

Il n'est pas question de comparer les résultats obtenus dans l'eau et ceux obtenus dans le diméthylformamide car l'influence du solvant sur la dégradation ne peut être ignorée. Cependant, nous voyons, d'après ces résultats, comment il est possible de combiner la chromatographie et les dosages quantitatifs pour l'étude de dégradations ou autres réactions.

Conclusions.

Nous n'insisterons pas sur les avantages de la chromatographie sur couches minces, car ces avantages sont très connus et très exploités dans tous les domaines de la chimie. Nous avons cependant pu utiliser cette méthode avec efficacité. La séparation de quelques isomères et la mise en évidence d'un composé comme le tétraéthylthiopyrophosphate sous forme d'un mélange ne sont pas négligeables. Mais le résultat le

plus important, bien que moins positif, est d'avoir révélé la dégradation d'un composé, mal connu encore mais très utilisé, comme le diéthylthiophosphate.

L'influence des solvants comme lieu réactionnel du soufre et des phosphites organiques n'est pas négligeable. Des études par spectroscopie infra-rouge ont été faites par DAASH⁽³³⁾ mais n'ont pas permis de conclure en raison des limites de la méthode. Nous avons entrepris dans les chapitres qui suivent un début d'étude du comportement des phosphites organiques et de l'acide phosphoreux afin d'apporter si possible quelques éclaircissements en ce qui concerne l'influence du milieu dans ces réactions.

C H A P I T R E I I I

*Comportement des esters éthyliques de l'acide phosphoreux
en milieu aqueux et hydro-organique*

C H A P I T R E I I I

Comportement des esters éthyliques de l'acide phosphoreux en milieu aqueux et hydro-organique

Les phosphites organiques sont en général très sensibles à l'hydrolyse. Nous en avons étudié l'hydrolyse et plus particulièrement celle du diéthylphosphite. Le comportement de ces esters dans l'eau a été suivi par chromatographie sur couches minces puis étudié quantitativement par dosages potentiométriques.

III.1 - Comportement chromatographique du diéthylphosphite.

En raison des quantités importantes de produit nécessaires à cette étude, nous avons utilisé le diéthylphosphite commercial de la Firme ALDRICH. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec le diéthylphosphite préparé par action du trichlorure de phosphore sur l'alcool éthylique () à condition de travailler avec un produit fraîchement distillé ($E_{b_{3mm}} = 36-37^{\circ}C$).

Les solvants utilisés sont les suivants :

- (1) Acétone - Alcool butylique tertiaire - Ammoniaque - Eau (50-40-10-10).
- (2) Chloroforme - Acétone (95-5).
- (3) Alcool propylique normal - Ammoniaque - Eau (60-30-10).

Les deux premiers solvants sont utilisés avec des couches minces de gel de silice et le troisième avec des couches minces de cellulose.

Nous avons étudié le comportement du diéthylphosphite en solutions fraîchement préparées dans différents solvants puis l'évolution de solutions aqueuse, alcaline et acide de diéthylphosphite.

III.1.1 - Diéthylphosphite fraîchement distillé.

Le diéthylphosphite est mis en solution dans quatre solvants différents : eau, alcool, acétone et benzène (solutions de 20 à 50 grammes par litre). Les solutions sont chromatographiées immédiatement après leur préparation dans les solvants précités.

La chromatographie révèle, pour les quatre solutions, la présence de deux taches, l'une importante et la seconde faible, avec les solvants (I) et (III). Ces taches ont été identifiées par comparaison avec des produits de référence ; ils correspondent respectivement au diéthylphosphite et au monoéthylphosphite. Développé avec le solvant (II), le chromatogramme ne présente qu'une tache correspondant au diéthylphosphite. L'hydrolyse, pendant le développement avec les solvants (I) et (II), a été confirmée par les résultats suivants.

III.I.2 - Diéthylphosphite en solution aqueuse.

La solution de diéthylphosphite évolue dans le temps. Après quelques jours -deux à quatre suivant la concentration- on observe un changement dans l'importance respective des taches obtenues avec les solvants (I) et (III). La tache correspondant au monoéthylphosphite devient de plus en plus importante. Une tache correspondant à cet ester est également apparue sur le chromatogramme développé avec le solvant (II). Après une dizaine de jours, il apparaît nettement une troisième tache sur les trois chromatogrammes. Cette tache correspond à de l'acide phosphoreux et devient de plus en plus importante avec le temps.

III.I.3 - Diéthylphosphite en solution alcaline.

La chromatographie d'une solution ammoniacale de diéthylphosphite donne des résultats différents des précédents. Il y a deux taches sur chaque chromatogramme développé avec les solvants (I), (II) et (III) pour une solution même fraîchement préparée. Ces taches, d'importance relative différente suivant la quantité d'ammoniaque présente, correspondent à du diéthylphosphite et à du monoéthylphosphite. Quelque temps après, de un à trois jours suivant la concentration en ammoniaque, il n'y a pratiquement plus que du monoéthylphosphite

mais il n'apparaîtra jamais, même trente jours après, de tache correspondant à l'anion HPO_3^{2-} .

Le comportement du diéthylphosphite en présence de soude est totalement différent. Pour des rapports (soude)/(diéthylphosphite) de 1, 2 et 3, on constate une hydrolyse totale du diester en monoester très rapide. Les chromatogrammes de telles solutions fraîchement préparées ne présentent aucune tache de diester mais uniquement du monoéthylphosphite. Cependant, l'hydrolyse ne s'arrête pas à ce stade et elle se poursuit lentement jusqu'au phosphite qui apparaît sur des chromatogrammes développés quatre à cinq heures après la mise en solution du diéthylphosphite dans la soude.

III.1.4 - Diéthylphosphite en solution acide.

Une solution nitrique fraîchement préparée de diéthylphosphite se révèle, après chromatographie, comme contenant du diéthylphosphite, du monoéthylphosphite et de l'acide phosphoreux dont les proportions respectives dépendent de la concentration en acide nitrique. Quelques heures après il n'y a pratiquement plus de diéthylphosphite puis, quelques jours après, il n'y a plus que de l'acide phosphoreux dans les solutions analysées.

Ces résultats montrent une hydrolyse indéniable du diéthylphosphite :

-Hydrolyse lente en monoéthylphosphite puis acide phosphoreux d'une solution neutre.

-Hydrolyse rapide en monoéthylphosphite d'une solution alcaline.

-Hydrolyse rapide en monoéthylphosphite puis en acide phosphoreux d'une solution acide.

Il est donc normal de constater une hydrolyse pendant la chromatographie avec les solvants (I) et (III) qui contiennent non seulement de l'eau mais également une forte proportion d'ammoniaque. Le solvant (III) qui ne contient pas d'eau, sauf la quantité correspondant à la saturation des composants organiques, confirme ce résultat. Si on prépare un solvant identique à (I) mais sans ammoniaque, on confirme l'action accélératrice et catalytique de l'ammoniaque dans l'hydrolyse. En effet, il n'y a pratiquement plus d'hydrolyse avec le solvant (IV) : acétone, alcool butylique tertiaire, eau (50-40-10).

Nous avons étudié quantitativement l'évolution d'une solution aqueuse de diéthylphosphite en dosant potentiométriquement par la soude le monoéthylphosphite (monoacide fort) et l'acide phosphoreux (diacide dont une acidité est forte et l'autre moyenne) formés au cours de l'hydrolyse.

III.2 - Etude quantitative d'une solution aqueuse de diéthylphosphite.

Les dosages ont été effectués par potentiométrie à 25°C. L'appareillage a été décrit dans le chapitre I.2. Il n'est pas nécessaire d'opérer sous azote.

La soude en solution N, N/10, N/100 et l'acide perchlorique en solution N, N/10 et N/100 ont été utilisés comme titrants. Les titres des solutions sont fréquemment contrôlés. Le potentiomètre METROHM E-388 utilisé ici en pH mètre, est étalonné, pour le couple d'électrodes utilisées, à l'aide de deux solutions tampons, l'une à pH=4,01 (solution 0,05 M de phtalate acide de potassium) et l'autre à pH=9,18 (solution 0,01 M de borax). Nous avons étudié les solutions M, M/2, M/10 et M/100 de diéthylphosphite dans l'eau.

III.2.1- Evolution du pH de la solution en fonction du temps.

Nous avons construit la courbe donnant le pH d'une solution M/50 de diéthylphosphite dans l'eau en fonction du temps (figure 3). Nous constatons trois parties sur cette courbe :

-la partie AB, de forte pente, avec diminution rapide du pH, correspond à l'hydrolyse du diéthylphosphite en monoéthylphosphite ,

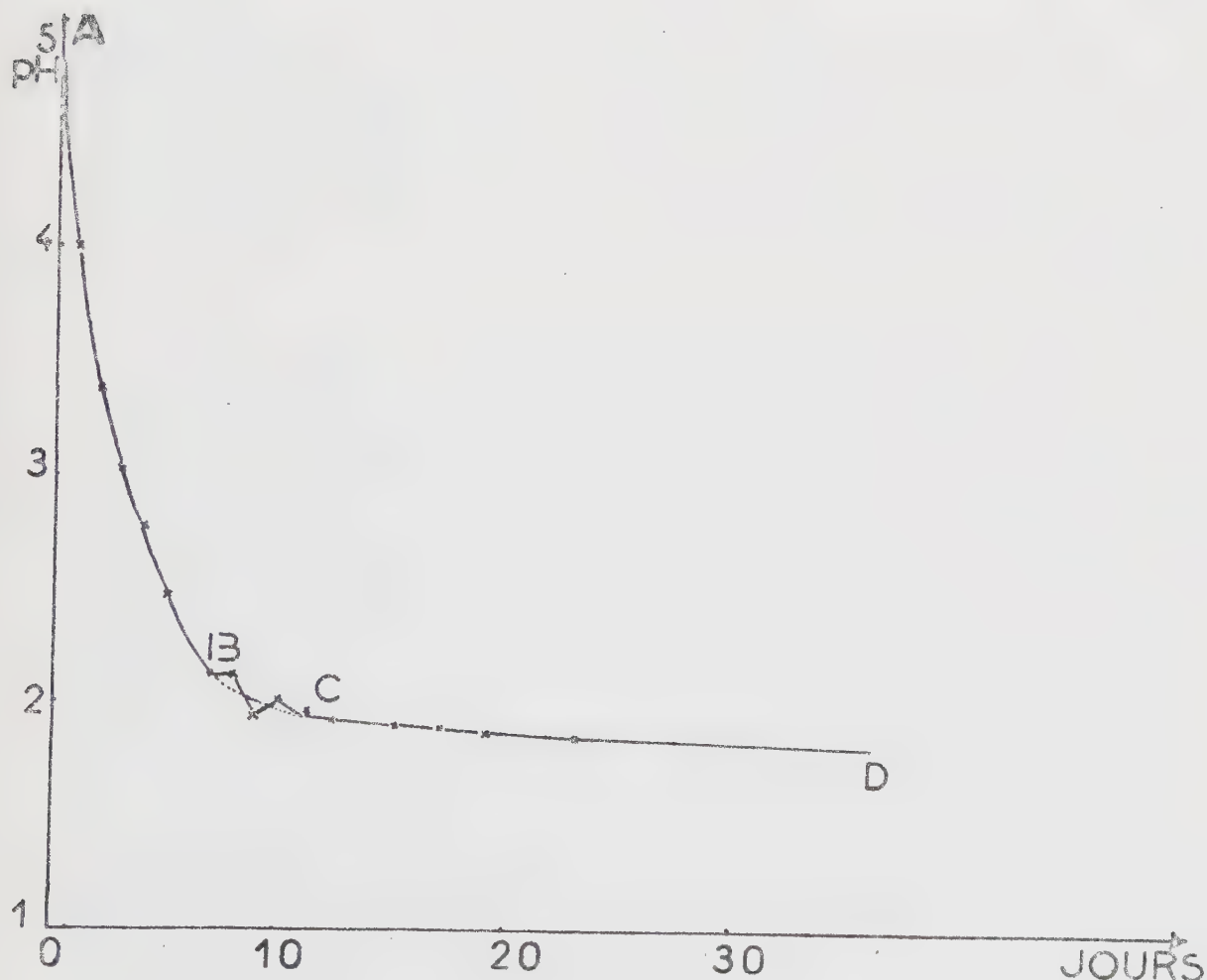


Figure 3 - Evolution du pH d'une solution M/50 de diéthylphosphite avec le temps.

-la partie BC, avec diminution moins importante du pH, est irrégulière et correspond à la présence des trois composés : diéthylphosphite, monoéthylphosphite et acide phosphoreux dans la solution. C'est la fin de l'hydrolyse du diéthylphosphite en monoéthylphosphite et le début de l'hydrolyse de ce dernier en acide phosphoreux ;

-la partie CD, avec diminution très lente du pH, correspond à l'hydrolyse du monoéthylphosphite en acide phosphoreux.

Les composés obtenus au cours de cette évolution ont été identifiés par chromatographie. Il est déjà possible d'envisager une hydrolyse rapide du diéthylphosphite en monoéthylphosphite et une hydrolyse lente de ce dernier en acide phosphoreux.

III.2.2. - Dosages potentiométriques.

Nous avons pensé utiliser la soude comme titrant à la suite des résultats obtenus par chromatographie des solutions alcalines de diéthylphosphite. En effet, la transformation rapide du diester en monoester et la transformation très lente du monoester en phosphite sous l'action de la soude devait permettre de suivre, par potentiométrie, la réaction de saponification :



Les résultats ont confirmé cette hypothèse. Le dosage direct, par la soude, d'une solution aqueuse de diéthylphosphite permet d'en suivre quantitativement l'évolution. Les résultats sont ensuite confirmés par un dosage en retour, par l'acide perchlorique, de la solution de diéthylphosphite en présence d'un excès de soude :

-Le dosage d'une solution de diéthylphosphite fraîchement préparée se traduit par une courbe avec un seul saut de pH (entre les pH 8 et 11). Le point d'équivalence correspond à un rapport (diéthylphosphite)/(soude) égal à 1, conformément à la réaction précédente.

-Après un ou plusieurs jours (tableaux IV, V, VI et VII), suivant les concentrations des solutions de diéthylphosphite, il apparaît un nouveau saut de pH entre 4, 3 ou 2 (suivant l'état d'avancement de l'hydrolyse) et 6, et le saut de pH correspondant au rapport (diéthylphosphite initial)/(soude), égal à 1, est toujours présent. Le nouveau saut de pH correspond à la neutralisation par la soude du monoester formé par hydrolyse du diester. Ce saut se déplace, en fonction des quantités de monoester présent, vers les quantités croissantes de titrant.

-Puis, après un certain temps (tableaux IV, V, VI et VII), toujours fonction des concentrations des solutions initiales de diéthylphosphite, le saut de pH correspondant au rapport (diéthylphosphite initial)/(soude) égal à 1, se déplace également vers les quantités croissantes de titrant. Le saut entre les pH 2 et 6 correspond à la neutralisation du monoester et de la première acidité de l'acide phosphoreux, et le saut entre les pH 8 et 11 correspond à la réaction de saponification du diéthylphosphite restant et à la neutralisation de la deuxième acidité de l'acide phosphoreux.

-Lorsque le saut, entre les pH 2 et 6, correspond à une valeur du rapport (diéthylphosphite initial)/(soude) égal à 1 il reste fixe, tandis que le saut entre les pH 8 et 11 continue à se déplacer. Il n'y a plus de diéthylphosphite dans la solution. Celle-ci contient du monoester qui continue à s'hydrolyser et de l'acide phosphoreux.

-Le dosage en retour confirme les résultats précédents. Tant qu'il n'y a pas d'ion HPO_3^{2-} dans la solution, un seul saut de pH est observé. Il correspond à la neutralisation par l'acide perchlorique de l'excès de soude (excès par rapport à la valeur de (diéthylphosphite) / (soude) égale à 1).

-Dès qu'il y a du phosphite dans la solution, le dosage conduit à deux sauts : le premier correspond à la neutralisation de l'excès de soude tandis que le second correspond à la neutralisation d'une basicité du phosphite.

Résultats expérimentaux.

L'évolution de la solution aqueuse de diéthylphosphite se fait donc en trois étapes et nous allons envisager les résultats obtenus lors de ces trois étapes.

III.2.2.1 - Hydrolyse du diéthylphosphite en monoéthylphosphite (figure 4)

On constate sur la courbe l'évolution du premier saut de pH. Le palier entre les deux sauts est indiqué en "pointillés" car il correspond à un dosage parfait. En effet, les équilibres sont, dans cette partie de la courbe, très longs à atteindre en raison de l'action plus ou moins lente de la soude sur le diéthylphosphite restant. Le premier saut de pH permet de calculer la quantité de monoester présent dans la solution. La différence entre les deux sauts correspond au diester restant en solution.

III.2.2.2 - Fin de l'hydrolyse du diéthylphosphite et début d'hydrolyse du monoéthylphosphite (figure 5)

Dès que la solution est devenue suffisamment acide (pH=2) par la présence du monoester en quantité notable, celui-ci commence à s'hydrolyser en acide phosphoreux.

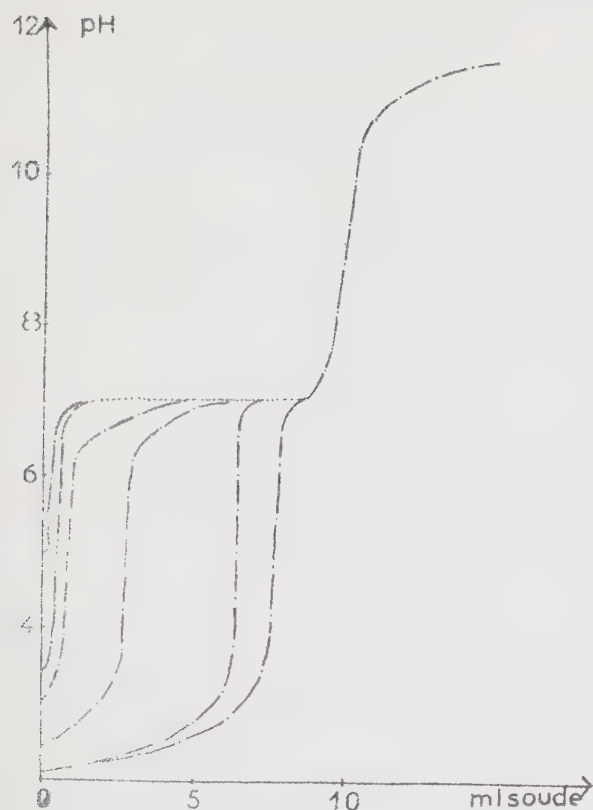


Figure 4

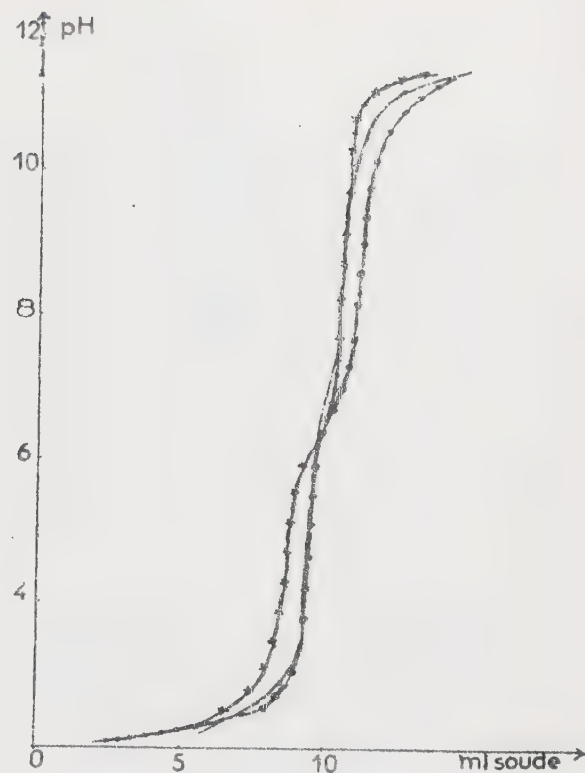


Figure 5

Figures 4, 5 et 6 : Différentes étapes du dosage de la solution de diéthylphosphite par la soude.

Nous avons alors sur les courbes de dosage le déplacement simultané des deux sauts de pH.

Le déplacement du second saut (pH 8 à 11), correspondant à la neutralisation de la première acidité de l'acide formé, permet d'en calculer la quantité formée dans la solution. Le déplacement du premier saut, correspondant à la neutralisation du monoester et de la première acidité de H_3PO_3 , permet de calculer la quantité de monoéthylphosphite présent. La quantité de diéthylphosphite restant se calcule ensuite aisément.

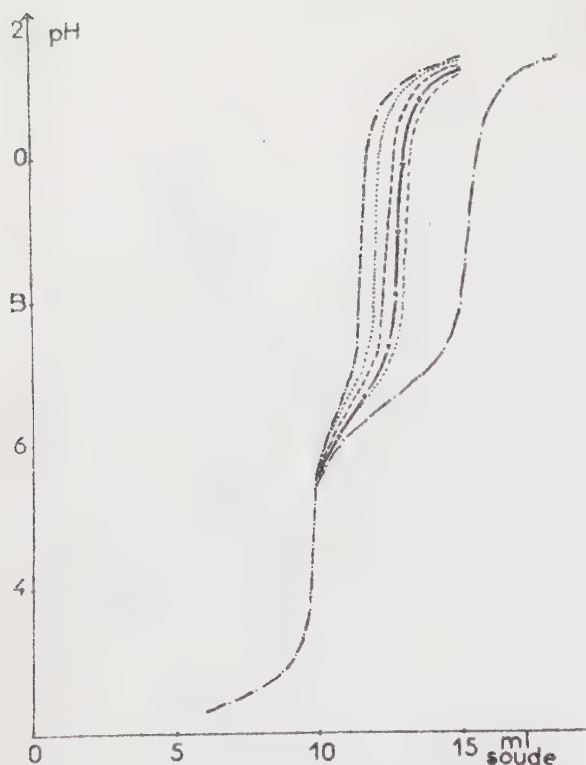


Figure 6

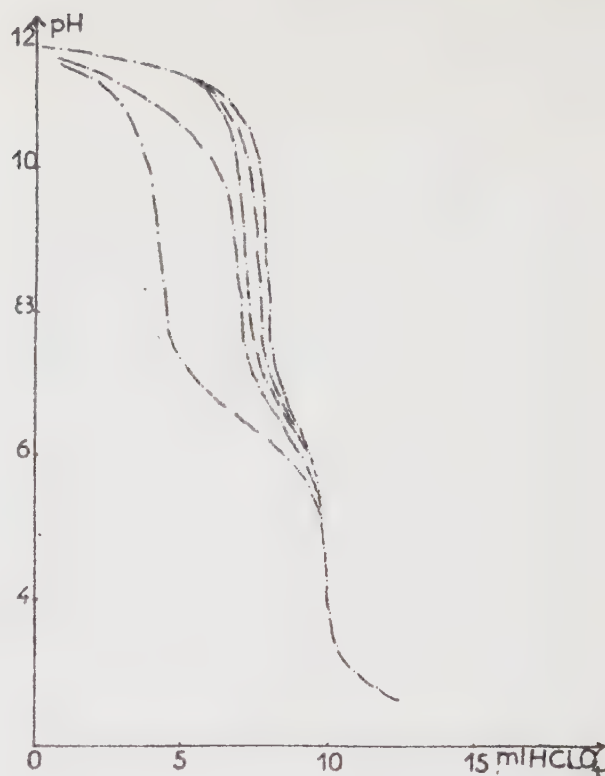


Figure 7

Figure 6 : voir légende sur page précédente.

Figure 7 : Dosage, par l'acide perchlorique, des solutions précédentes en présence d'un excès de soude.

III.2.2.3 - Hydrolyse du monoéthylphosphite (figure 6)

Le déplacement du second saut de pH, le premier restant alors fixe, permet le calcul de l'acide phosphoreux qui se forme au cours de l'hydrolyse et il est aisé d'en déduire la quantité de monoester non transformé car il n'y a plus de diester dans la solution.

Dans ce cas, il est également possible de contrôler les résultats obtenus à partir des courbes de la figure 7 qui correspond au dosage en retour. La différence entre les deux sauts de pH permet en effet de calculer la quantité de phosphite présent dans la solution.

Résultats quantitatifs.

Nous donnons les résultats obtenus sur des solutions M, M/2, M/10 et M/100 sous forme de tableaux et de courbes.

Nous constatons, d'après les tableaux IV, V, VI et VII et les figures 8 et 9, une hydrolyse rapide du diéthylphosphite en monoéthylphosphite mais plus lente du monoéthylphosphite en acide phosphoreux. L'influence de la concentration s'est révélée importante pour ces deux hydrolyses.

TABLEAU IV

Hydrolyse d'une solution M de diéthylphosphite
en fonction du temps

Temps (jours)	% de diéthylphosphite	% de monoéthylphosphite	% acide phosphoreux
0	100%	-	
1	84%	16%	
2	34%	66%	
3	3%	93%	4%
4	-	75,5%	24,5%
5		63,5%	36,5%
7		48,5%	51,5%
8		43,5%	56,5%
11		26%	74%
15		17%	83%
25		5%	95%

L'influence de la concentration sur l'hydrolyse du diéthylphosphite est significative sur la figure 8. On remarque qu'une solution M de diéthylphosphite est totalement hydrolysée 3 jours après la mise en solution ; une solution M/10 l'est 13 jours après tandis qu'une solution

M/100 n'est hydrolysée qu'à 25% au bout de 20 jours.

L'influence de la concentration se fait également sentir sur la vitesse d'hydrolyse du monoéthylphosphite (figure 9). Nous avons signalé que ce monoester ne commençait à s'hydrolyser que lorsque le milieu était suffisamment acide c'est-à-dire la concentration en monoéthylphosphite, acide fort, suffisamment importante.

Ce résultat est à rapprocher de l'influence des ions H^+ sur l'hydrolyse des monoéthylphosphates en acide phosphorique. Cette action catalytique des ions H^+ peut s'expliquer par une réaction analogue à celle proposée par certains auteurs^(34, 35) pour les phosphates organiques.

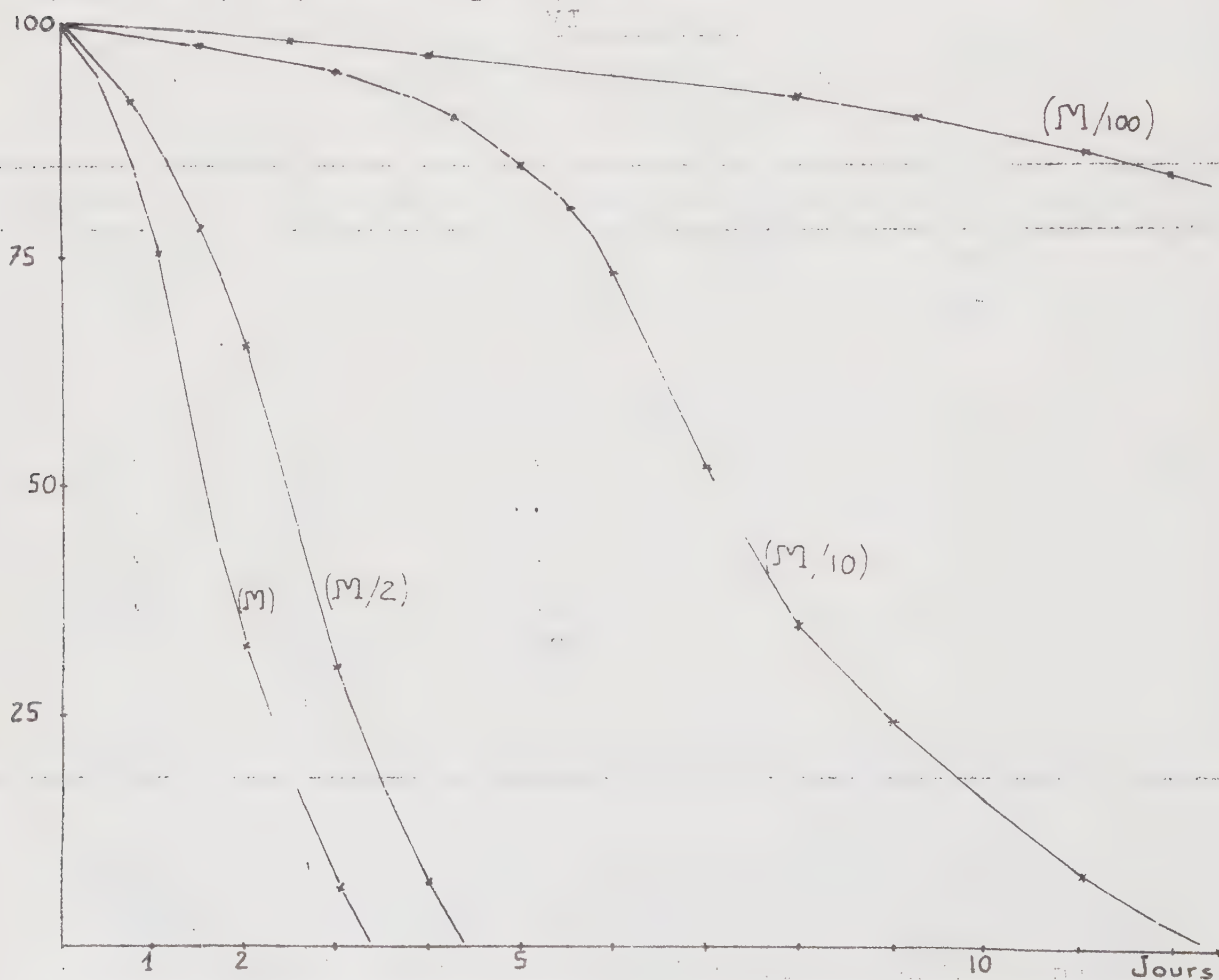


Figure 8 - Hydrolyse du diéthylphosphite à différentes concentrations.

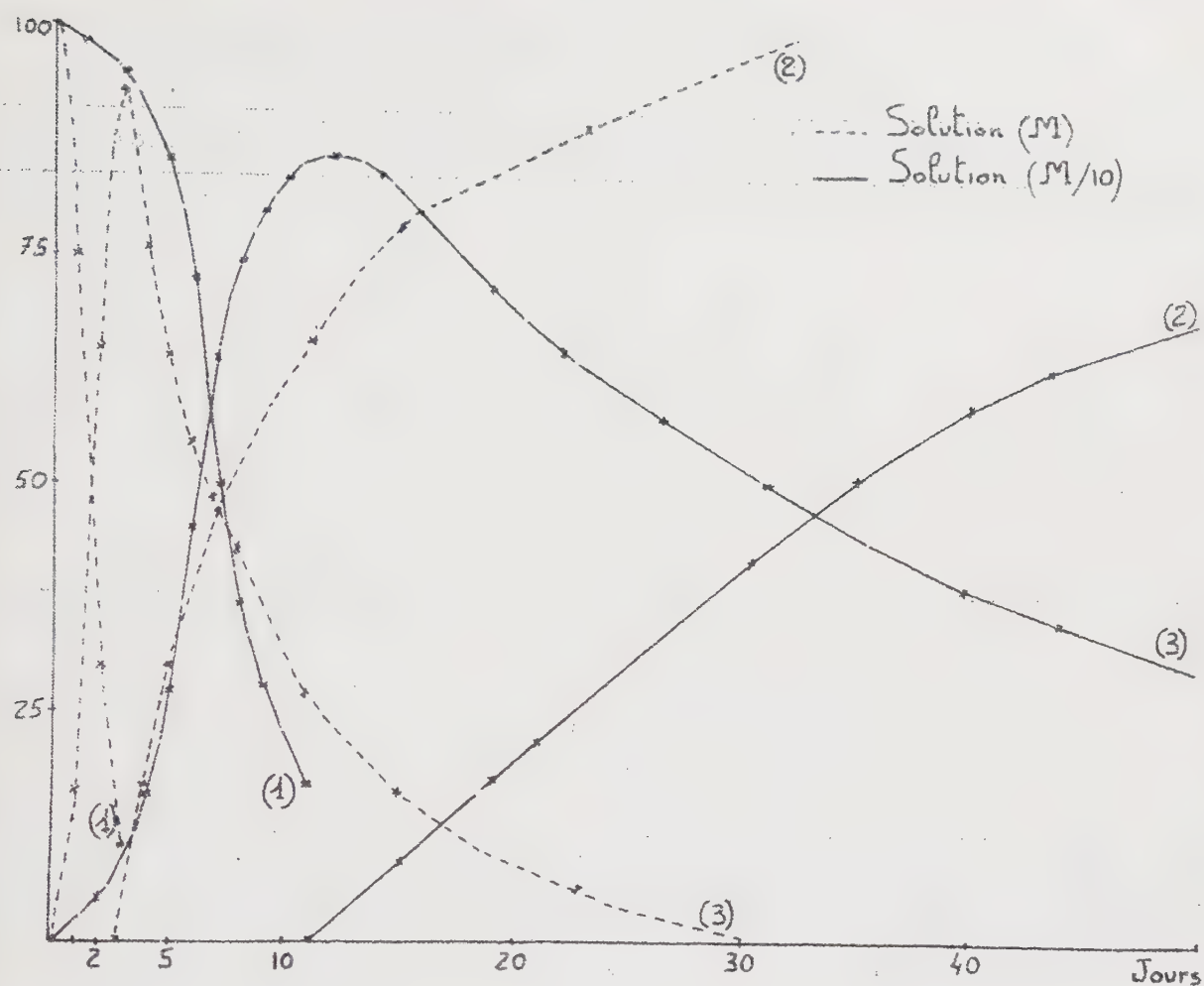


Figure 9 : Hydrolyse du diéthylphosphite (solutions M et $M/10$)

Courbes (1) : Hydrolyse du diéthylphosphite.

(2) : Formation d'acide phosphoreux.

(3) : Formation et hydrolyse du monoéthylphosphite.

TABLEAU V

Hydrolyse d'une solution M/2 de diéthylphosphite
en fonction du temps

Temps	% diéthylphosphite	% monoéthylphosphite	% acide phosphoreux
-	100%		
1 jour	92	8%	
2	68	32	
3	28	72	
4	7	84	9%
5		73	27
6		65	35
8		56	44
10		44	56
14		28	72
20		18	82
30		7	93

TABLEAU VI

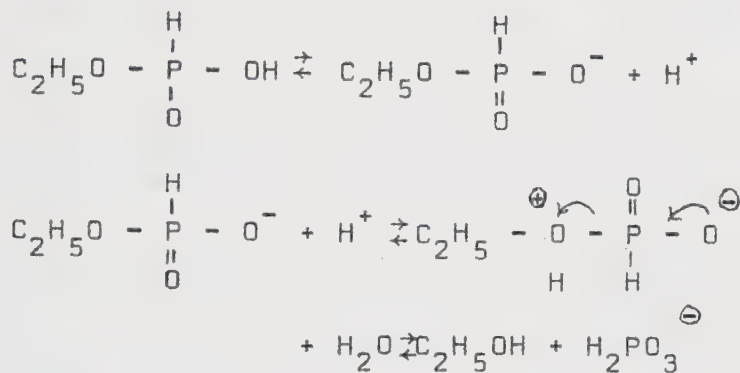
Hydrolyse d'une solution M/10 de diéthylphosphite
en fonction du temps

Temps	% diéthylphosphite	% monoéthylphosphite	% acide phosphoreux
-	100%		
1	~99 - 99,5	~0,5 - 1%	
2	96	4	
3	92	8	
4	86	14	
5	73	27	
7	35	65	
8	23	77	
10	15	84	~1%
12	5	90	5
13	~5	~85	10
15	-	84	16
16		82	18
18		77	23
20		73	27
22		69	31
24		66	34
37		42	58

TABLEAU VII

Hydrolyse d'une solution M/100 de diéthylphosphite en fonction du temps

Temps	% diéthylphosphite	% monoéthylphosphite	% acide phosphoreux
0	100%	-	
4 jours	96	4%	
8	91	9	
14	84	16	
20	75	25	
30	62	38	



Nous avons en effet constaté que la vitesse d'hydrolyse du monoéthylphosphite ne devenait appréciable que pour des solutions de pH inférieur à 2.

III.3 - Possibilité d'étude de l'hydrolyse du diéthylphosphite par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.).

Cette technique nous a permis de contrôler les résultats obtenus lors de l'étude potentiométrique.

Nous avons étudié l'hydrolyse du diéthylphosphite en solution aqueuse à la concentration molaire par R.M.N. Nous avons utilisé cette concentration suffisamment élevée en diéthylphosphite pour suivre d'une manière plus nette la réaction d'hydrolyse. Il est possible cependant d'augmenter considérablement l'amplitude des raies de résonance, mais une telle

J = 6886 Hz

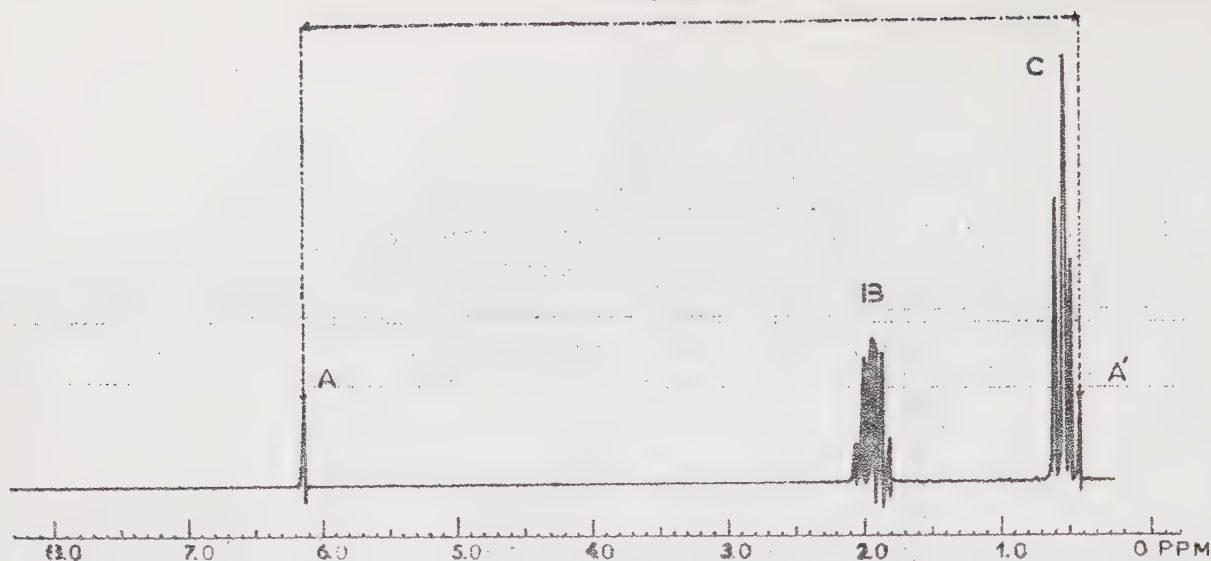


Figure 10 : Spectre de R.M.N du diéthylphosphite pur

augmentation se fait au détriment de la précision car elle entraîne une élévation du bruit de fond de l'appareil.

Le spectre du diéthylphosphite pur (figure 10) fournit un triplet ($-\text{CH}_3$) car le radical voisin $-\text{CH}_2$ a pour spin nucléaire total des protons $I = 2 \times 1/2$, ce qui donne pour valeur à m (projection du moment magnétique nucléaire global sur la direction du champ) $2I + 1$ valeurs possibles, soient trois possibilités. De même la résonance du groupe $-\text{CH}_2$ est divisée en quatre composantes par l'effet des trois protons du radical $-\text{CH}_3$. On observe également sur le spectre du diéthylphosphite un couplage phosphore-proton relativement élevé. Un tel couplage provient de l'orientation des moments magnétiques des noyaux du phosphore et du proton ou plus précisément des spins nucléaires (spins parallèles $\uparrow\uparrow$ et antiparallèles $\uparrow\downarrow$). Le couplage apparaît sous forme de deux raies identiques distantes de $J = 6886 \text{ Hz}$, J étant la constante de couplage.

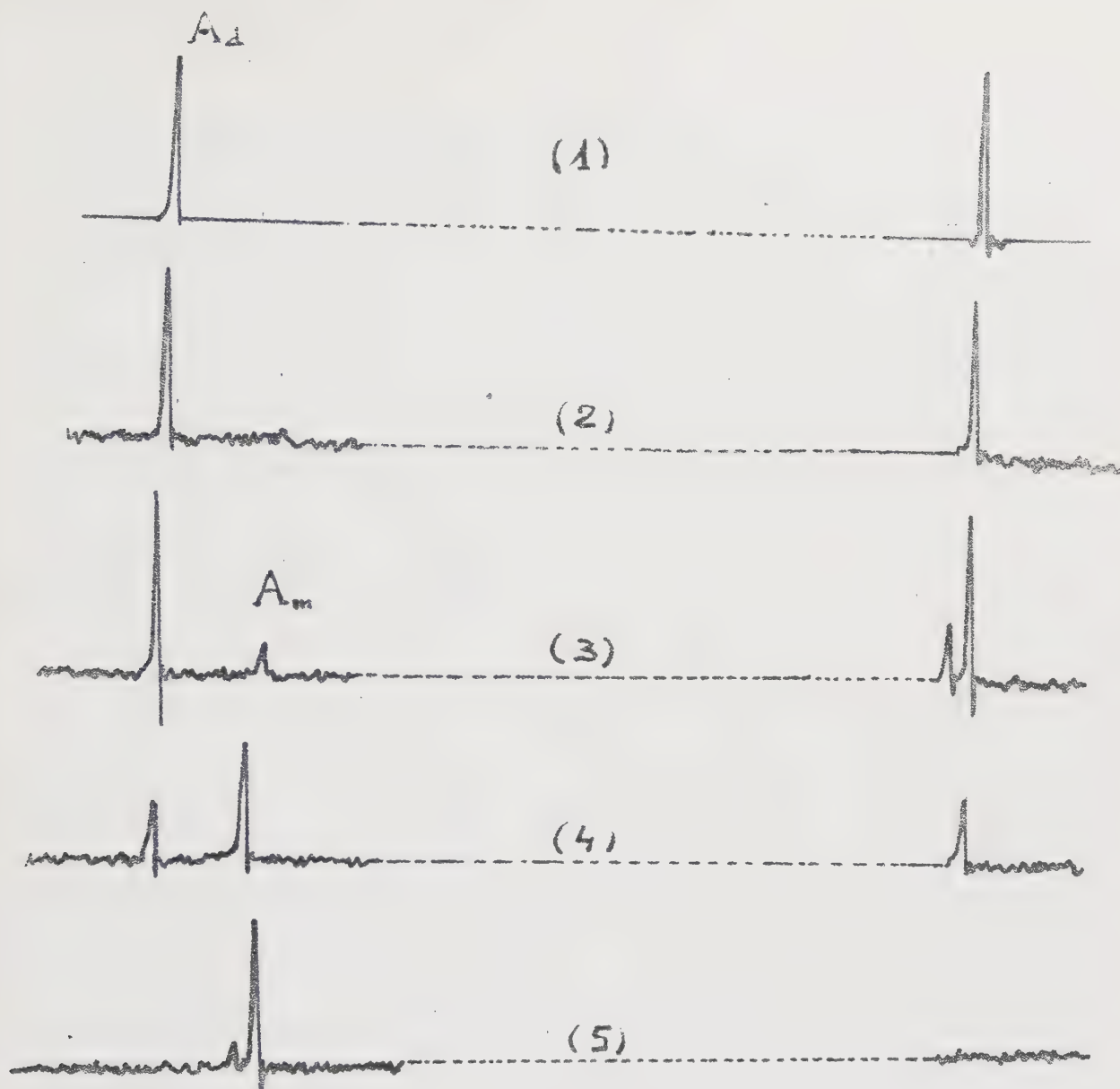


Figure 11 : Evolution du couplage H-P du diéthylphosphite en solution molaire.

A_d : couplage H-P du diester

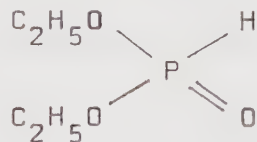
A_m : couplage H-P du monoester

- (1) solution initiale (2) après 100 minutes
(3) après 4 heures (4) après 24 heures
(5) après 48 heures.

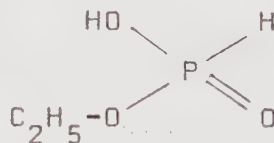
Il est à noter que le spectre du groupement méthylène donne un sur-dédoublément. En effet, chaque composante du quadruplet est dédoublée. Une telle observation n'est pas nouvelle ⁽³⁶⁾. Elle a son origine dans une dissymétrie moléculaire en raison de deux méthylènes non équivalents ou de deux hydrogènes distincts d'un même méthylène ; elle est donc liée à la conformation moléculaire du diéthylphosphite.

Une solution aqueuse molaire de diéthylphosphite fraîchement distillée montre un sur-dédoublément du méthylène moins apparent. Le couplage H-P en solution aqueuse est égal à 717 Hz, l'augmentation est donc importante par rapport au couplage du diéthylphosphite pur (686 Hz).

Nous avons donc effectué des études cinétiques sur une solution molaire de diéthylphosphite. La figure 11 montre l'évolution des raies du couplage H-P au cours du temps. Après 100 minutes d'hydrolyse, le couplage H-P du diéthylphosphite est de 716 Hz et on commence à noter la présence de monoéthylphosphite dont la constante de couplage H-P est de 664 Hz. Une telle diminution du couplage s'explique d'après les conclusions de certains auteurs ^(37,38) : les liaisons dans le monoéthylphosphite sont plus polaires car on remplace un groupement éthyle par un hydrogène :



$$\underline{J} = 716-717 \text{ Hz}$$



$$\underline{J} = 664 \text{ Hz (après 100 mn)}$$

Nous avons espéré obtenir un résultat semi-quantitatif dans la comparaison des surfaces des raies du couplage H-P des deux phosphites (mono. et diéthylphosphites) ; en effet, une telle comparaison est théoriquement possible soit à l'aide

du dispositif intégrateur de l'appareil (les surfaces des pics étant directement proportionnelles à la quantité d'ester présent dans la solution) soit par un étalonnage préalable avec des solutions de concentrations connues. Il nous est apparu très vite que les résultats étaient d'une précision faible (de l'ordre de 10 à 20%) sur les quantités de substances présentes en solution. Nous reviendrons plus loin (chapitre IV) sur cette question qui est liée à la présence autour de l'atome de phosphore de groupements acides (OH du monoéthylphosphite). Les raies du couplage H-P du diéthylphosphite peuvent cependant, avec une bonne précision, être utilisées dans des études semi-quantitatives.

Après 4 heures d'hydrolyse, le couplage H-P du diéthylphosphite est de 717 Hz et n'a donc pas varié. Le couplage du monoéthylphosphite est alors de 667 Hz. L'hydrolyse est encore peu importante. Après 9h, l'hydrolyse est plus conséquente ; le couplage du monoéthylphosphite est de 669 Hz et celui du diéthylphosphite reste inchangé.

Après 24h, le monoéthylphosphite est en quantité prépondérante dans la solution. Mais le couplage H-P de l'ester acide a diminué sans que l'on puisse déterminer avec exactitude sa valeur car la raie correspondante est quasiment confondue avec le signal des méthyles. Une telle diminution indique, par analogie avec l'acide phosphoreux⁽³⁹⁾, la dissociation de l'ester acide.

Après 48h, la présence de diéthylphosphite dans la solution n'est plus décelable par R.M.N mais on peut déceler la présence de l'acide phosphoreux.

2.4 - Comportement dans les milieux hydroalcooliques des phosphites éthyliques.

Les essais faits avec quelques mélanges hydroorganiques, notamment avec les mélanges eau-alcool et eau-dioxanne, par potentiométrie et résonance magnétique nucléaire, n'ont pas apporté de résultats très intéressants. Il faut noter un ralentissement de l'hydrolyse des différents esters, ralentissement d'autant plus important que le pourcentage de solvant non aqueux dans le mélange est plus fort.

Nous donnons à titre comparatif quelques résultats obtenus dans ces milieux.

Comparaison entre la stabilité du diéthylphosphite dans l'eau, dans le mélange eau-alcool (50-50) et dans l'alcool pur.

Les différentes solutions (M/2) ont été dosées par potentiométrie par la soude (N) aqueuse. Nous avons également utilisé la potasse alcoolique pour le dosage des solutions alcooliques. Les différents résultats obtenus sont consignés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Hydrolyse du diéthylphosphite dans les mélanges hydroalcooliques
% diéthylphosphite hydrolysé

Temps	Eau	Eau-alcool(50-50)	Eau-alcool(25-75)	Alcool
1 jour	8	1 à 2	-	pas d'hydrolyse
2	32	18	-	
3	72	37	5	
4	93	51	13	
	présence de H_3PO_3			
5	100	63	25	
7		84	42	
8		91	63	
9		présence de H_3PO_3		
10		100	70	
15			88	Présence de H_3PO_3
20			100	

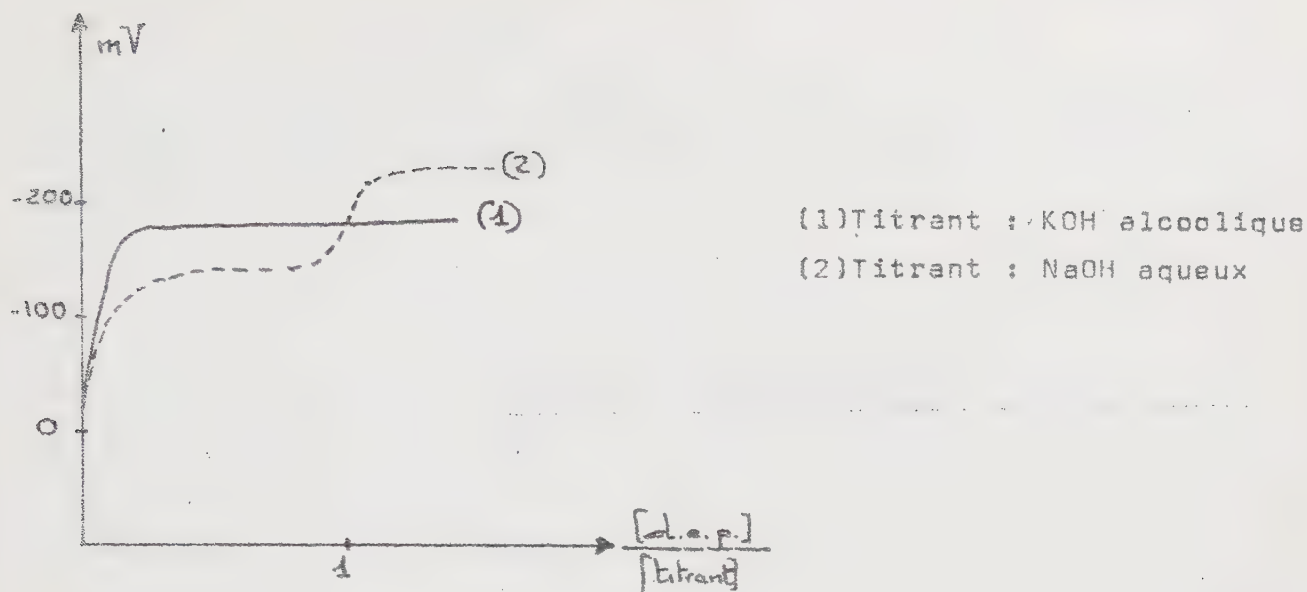


Figure 12 : Dosage du diéthylphosphite en solution alcoolique

Le tableau VIII traduit bien le ralentissement de l'hydrolyse par l'addition d'alcool à l'eau.

Remarque : Si le diéthylphosphite en milieu alcoolique pur est dosé par de la potasse alcoolique (N) la courbe de dosage (figure 12, courbe 1) ne présente pas de saut de potentiel. Si le dosage est effectué par de la soude (N) aqueuse il y a saut de potentiel (figure 12, courbe 2). Le point équivalent correspond alors exactement à la fin de réaction de saponification du diéthylphosphite par la soude dans le rapport (diéthylphosphite)/(soude) égal à 1.

-Comparaison de la stabilité du diéthylphosphite dans l'eau et dans les mélanges eau-dioxanne (50-50) et (20-80).

En raison des difficultés présentées par la potentiométrie dans ces milieux, nous avons utilisé la résonance

magnétique nucléaire et de manière uniquement qualitative. Les solutions étudiées sont approximativement molaires dans les mélanges.

1. Eau - dioxanne (50-80)

2. Eau - dioxanne (20-80)

-Pour la solution 1 fraîchement préparée : on observe un couplage H-P du diéthylphosphite de 707 Hz. Après 5 heures, le couplage H-P est toujours unique sur le spectre (707 Hz). On n'observe pas de modification des spectres 32 heures après la préparation de la solution. L'hydrolyse n'a pas touché d'une façon importante le diéthylphosphite car le couplage H-P du monoéthylphosphite n'est pas présent dans les spectres enregistrés.

Après 100 heures, une diminution de l'amplitude des raies du couplage pour le diéthylphosphite est observée, et il apparaît distinctement sur le spectre le couplage du monoéthylphosphite. A la différence du couplage du diester, les raies sont très larges pour l'ester acide. Sur un spectre effectué 136 heures après la mise en solution, on constate que la solution contient toujours du diéthylphosphite. Le couplage de l'ester acide est alors prépondérant. Nous n'avons pu observer qu'une seule raie du couplage du monoéthylphosphite car les groupes méthyles gênent l'apparition de la raie symétrique. Dans un spectre enregistré 184 heures après la mise en solution, on note la disparition du couplage H-P du diéthylphosphite. Dans les limites de détection de la R.M.N, il n'y a plus de diéthylphosphite dans la solution.

-Avec la solution 2 : nous avons commencé les mêmes expériences. Le couplage H-P du diéthylphosphite est égal à 700 Hz. Dans les mêmes conditions que pour la solution (1), nous avons enregistré les spectres de R.M.N. à différents temps.

184 heures après, on ne constate pas la présence d'une quantité d'ester acide décelable. Il n'y a donc pas d'hydrolyse notable.

De telles observations nous semblent intéressantes dans le but de préciser le mécanisme de l'hydrolyse du diéthylphosphite. En effet, la structure des solutions eau-dioxanne riches en dioxanne (70 à 80%) en volume est connue comme étant constituée par des molécules de dioxanne liées entre elles par des molécules d'eau selon le schéma :



Ainsi, avec une telle structure, l'hydrolyse est très ralentie. L'eau ne peut agir que très difficilement, et d'autant plus difficilement qu'elle est en quantité plus faible. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur le problème du couplage H-P dans les milieux hydroorganiques et organiques.

Dans les milieux hydroorganiques, il convient donc de signaler principalement l'importance du solvant additionné à l'eau. Bien que sans résultats très intéressants, ces essais n'ont pas été inutiles car ils nous ont engagé dans une étude plus complexe (chapitre IV) dans les solvants anhydres.

III.5 - Conclusions.

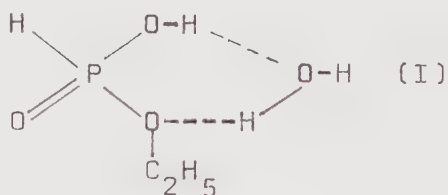
Les esters phosphoreux sont peu stables dans l'eau et dans les milieux hydro-organiques.

Le triéthylphosphite est l'ester qui résiste le mieux à l'hydrolyse en milieu aqueux, malheureusement une

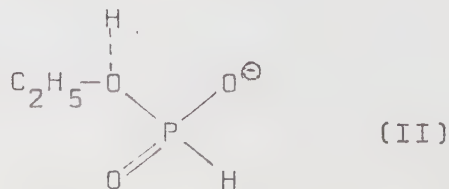
étude quantitative est impossible en raison de la faible solubilité de ce composé dans l'eau (formation d'émulsion) , l'hydrolyse en milieu acide est rapide et a été déjà étudiée⁽⁴⁰⁾.

Le diéthylphosphite est hydrolysé lentement en milieu aqueux. L'hydrolyse conduit à l'acide phosphoreux en milieu acide. En milieu rendu alcalin par l'ammoniaque, l'hydrolyse conduit uniquement au monoéthylphosphite tandis que la présence de phosphite est décelée assez rapidement dans les solutions sodées. Le monoéthylphosphite s'hydrolyse en acide phosphoreux et la réaction est catalysée par les ions H^+ .

Il est intéressant de comparer l'hydrolyse des phosphates et des phosphites organiques. Nous avons déjà signalé l'influence des ions H^+ sur l'hydrolyse de ces composés ainsi que l'adaptation, au monoéthylphosphite du mécanisme proposé pour le monoéthylphosphate. Cependant, il faut noter que d'autres auteurs⁽⁴¹⁾ proposent un mécanisme différent avec transfert du proton par l'intermédiaire du solvant et aboutissement à une structure cyclique qui, adaptée au monoéthylphosphite, donnerait :



Il y a donc deux possibilités de mécanisme de l'action catalytique des ions H^+ sur l'hydrolyse du monoéthylphosphite soit par l'intermédiaire de la structure cyclique (I), soit par l'intermédiaire de la structure linéaire (II) :



La comparaison avec l'hydrolyse des phosphonates^(42,43) en milieu basique serait également intéressante à faire dans les conditions où nous avons travaillé.

CHAPITRE IV

*Comportement de l'acide phosphoreux
en milieux aqueux et non aqueux*

CHAPITRE IV

Comportement de l'acide phosphoreux en milieux aqueux et non aqueux

A la suite des résultats obtenus précédemment, nous avons été conduit à étudier et comparer le comportement des esters de l'acide phosphoreux dans les solvants aqueux et non aqueux. Nous avons principalement étudié le comportement de l'acide phosphoreux dans les milieux : eau, acide acétique, alcool, acétone et diméthylformamide.

.Le triéthylphosphite s'est révélé dosable dans l'acide acétique mais une erreur importante, provenant de l'hydrolyse en milieu acide, rend les résultats inutilisables.

.Le diéthylphosphite s'est révélé impossible à doser dans les solvants cités. Les résultats sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus dans le chapitre III.4 lors de l'étude de l'hydrolyse du diéthylphosphite dans l'alcool. Aucun saut de potentiel n'est observé.

.Le monoéthylphosphite ne peut pas être isolé sous sa forme acide. Seuls les sels alcalins de cet ester sont stables mais ils ne présentent pas d'intérêt dans l'étude présente.

Nous avons d'abord dosé l'acide phosphoreux dans les solvants polaires du type eau et alcool puis dans les solvants moins polaires comme le diméthylformamide, et peu polaires comme l'acétone.

IV.1 - Etude de l'acide phosphoreux dans les solvants polaires : eau et alcool.

L'acide phosphoreux se comporte dans l'eau comme un diacide fort dont les constantes de dissociation sont $K_1 = 5,1 \times 10^{-2}$ et $K_2 = 1,8 \times 10^{-7}$. Dans l'eau, cet acide est aisément dosable par les bases. Cependant, la précision est discutable lorsque les concentrations sont très faibles⁽⁴⁴⁾.

IV.1.1 - Dosage de l'acide phosphoreux en solution aqueuse.

Deux sauts de potentiel sont observés sur les courbes de dosage potentiométrique de l'acide phosphoreux par la soude. La précision des résultats dépend principalement de la concentration des solutions à doser.

.Solution (M) de H_3PO_3 .

Le dosage donne d'excellents résultats et ne pose aucun problème.

.Solution (M/10) de H_3PO_3 .

Un léger écart est observé dans le dosage des deux acidités. Cet écart, retrouvé à chaque dosage, est de l'ordre de 1%. La quantité de soude correspondant à la neutralisation de la deuxième acidité est toujours supérieure à celle correspondant à la première.

.Solution (M/100) de H_3PO_3 .

L'écart observé précédemment est ici beaucoup plus important. Il passe à 7 ou 8%. On observe également un second saut de potentiel très faible dans le cas présent (il est de l'ordre de 1 unité de pH).

Ces observations ont été faites aussi dans le cas du dosage de l'acide phosphorique.

Dosage de l'acide phosphoreux en solutions hydroalcooliques.

Les dosages sont du même genre que ceux effectués dans l'eau. Deux sauts de potentiel sont observés. L'influence de l'alcool se traduit uniquement par une augmentation du premier saut de potentiel au détriment du second. Aucune amélioration n'est apportée en ce qui concerne la précision des dosages.

Dosage de l'acide phosphoreux dans l'alcool éthylique.

Un seul saut de potentiel est obtenu. Seule la neutralisation de la première acidité est possible. Aucune amélioration n'est apportée par le remplacement de la soude aqueuse par la potasse alcoolique comme titrant.

IV.2 - Etude de l'acide phosphoreux dans les solvants peu solvatants, diméthylformamide et acétone.

Nous aurions désiré pousser cette étude dans un plus grand nombre de solvants notamment dans des solvants considérés comme inertes tels le benzène, le tétrachlorure de carbone, etc... Nous avons été obligé de nous limiter à deux solvants, le diméthylformamide et l'acétone pour des raisons de solubilité. Ces deux solvants, de constante diélectrique respectives 36,7 et 20,7, sont en général classés dans la catégorie des solvants aprotiques où le diméthylformamide y est considéré comme légèrement plus basique que l'acétone. Ces solvants, de polarité moyenne, sont généralement dénommés "dipolaires aprotiques". De nombreuses études ont été faites dans ces solvants ^(45, 46, 47). Nous ne dissocierons pas les résultats obtenus dans ces deux solvants car ils sont identiques.

IV.2.1 - Partie expérimentale.

Nous avons utilisé les méthodes de dosages potentiométrique et conductimétrique que nous avons complétées par des analyses spectrales de résonance magnétique nucléaire.

IV.2.1.1 - Dosages potentiométriques.

Les conditions expérimentales relatives aux dosages dans ces milieux anhydres ont été décrites dans le chapitre I.2. Nous avons travaillé sur des solutions d'acide phosphoreux (0,1 M) dans le diméthylformamide et dans l'acétone. L'acide phosphoreux cristallisé, le diméthylformamide et l'acétone utilisés sont des produits Merck pour analyses. Aucun traitement spécial ne s'est révélé nécessaire avant l'emploi de ces substances. Cependant, nous recommandons cette catégorie de produits comme étant celle contenant un minimum d'impuretés, compte tenu du prix de revient. C'est ainsi qu'un dosage "à blanc", par les bases alcooliques, de diméthylformamide de différentes provenances a montré que le produit Merck était celui qui contenait le minimum d'impuretés acides gênantes dans le cas présent. Ces impuretés acides sont de l'ordre de 0,2% et atteignent plus de 1% pour le diméthylformamide d'autres provenances. L'acétone donne des résultats du même ordre de grandeur. Nous n'avons pas jugé nécessaire, dans le cadre de cette étude, une purification très longue et très complexe de ces solvants. Il faut cependant tenir ces solvants à l'abri de l'humidité et du gaz carbonique de l'air auxquels ils sont très sensibles. Les dosages doivent absolument être effectués sous atmosphère d'azote.

Résultat des dosages.

Alors que les dosages dans l'eau et dans l'alcool conduisaient à des courbes de dosages caractérisées par deux

sauts, il en apparaît trois dans le diméthylformamide et l'acétone. Les trois points d'équivalence correspondant respectivement aux rapports : $(\text{Base})/(\text{H}_3\text{PO}_3)$ de 0,5, 1 et 2. Le saut de potentiel correspondant au rapport de 0,5, c'est-à-dire à la demi-neutralisation de la première acidité est, à priori, inattendu. De tels phénomènes ont déjà été observés dans le domaine des acides organiques (acides carboxyliques et dérivés phénoliques) et avec l'acide acétique. Cette anomalie est considérée comme caractéristique de la présence d'un dimère ou de la formation d'un complexe acide-anion. Nous essaierons, dans la discussion, de voir ce qu'il faut penser de cette anomalie dans le cas de l'acide phosphoreux.

-Bien que ces trois sauts de potentiel soient observés avec les trois titrants utilisés, des observations sont nécessaires au sujet de chacun d'eux :

1- Avec la potasse alcoolique (figure 13), nous observons au cours du dosage, aussitôt la neutralisation de la première acidité, la formation d'un précipité (phosphite monopotassique). Il y a alors, au début de la précipitation, une chute de potentiel qui déforme la courbe mais ne gêne pas le dosage et n'en modifie pas la précision.

2- Avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium (figure 14) aucun précipité ne se forme au cours du dosage. Cependant, le troisième saut de potentiel est peu net et le point d'équivalence correspondant difficile à localiser. Nous avons amélioré l'importance de ce saut par l'addition de perchlorate de tétrabutylammonium à la solution à doser. Le perchlorate de sodium, recommandé en général dans de tels cas⁽⁴⁸⁾, s'est révélé inutilisable pour des questions de solubilité dans le cas présent. On remarque, sur la figure 15, que l'addition de ce sel augmente le troisième saut de potentiel.

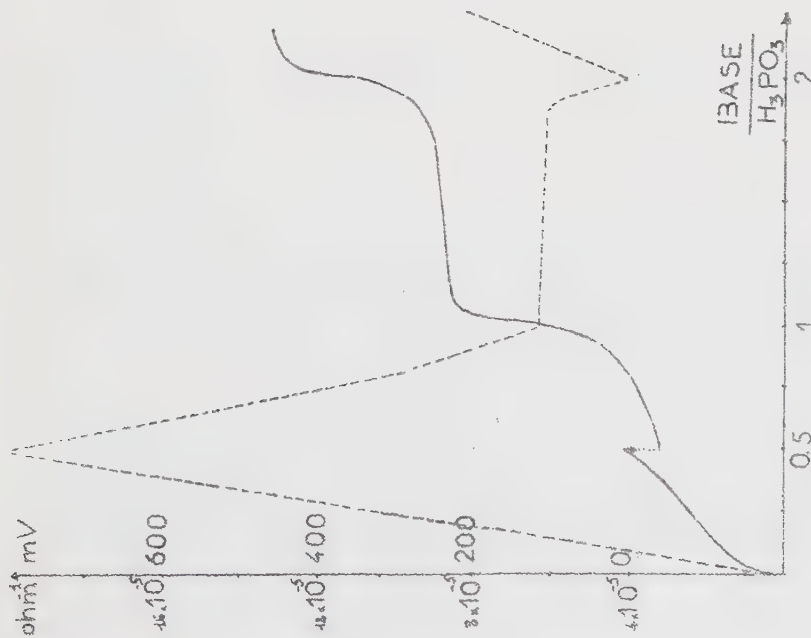


Figure 13 : Dosage de l'acide phosphoreux dans le diméthylformamide par la potasse alcoolique.

--- Dosage conductimétrique
— Dosage potentiométrique

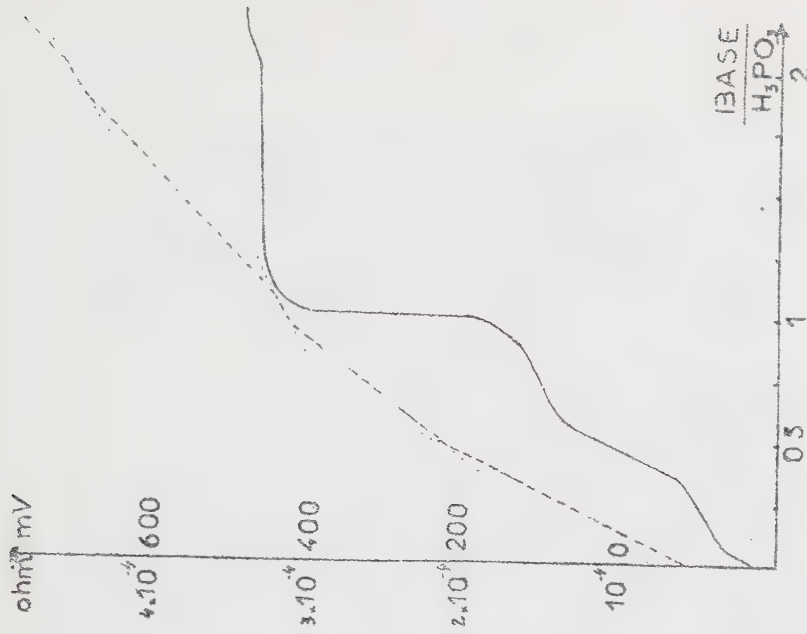


Figure 14 : Dosage de l'acide phosphoreux dans le diméthylformamide par l'hydroxyde de tétrabutylammonium

--- Dosage conductimétrique
— Dosage potentiométrique

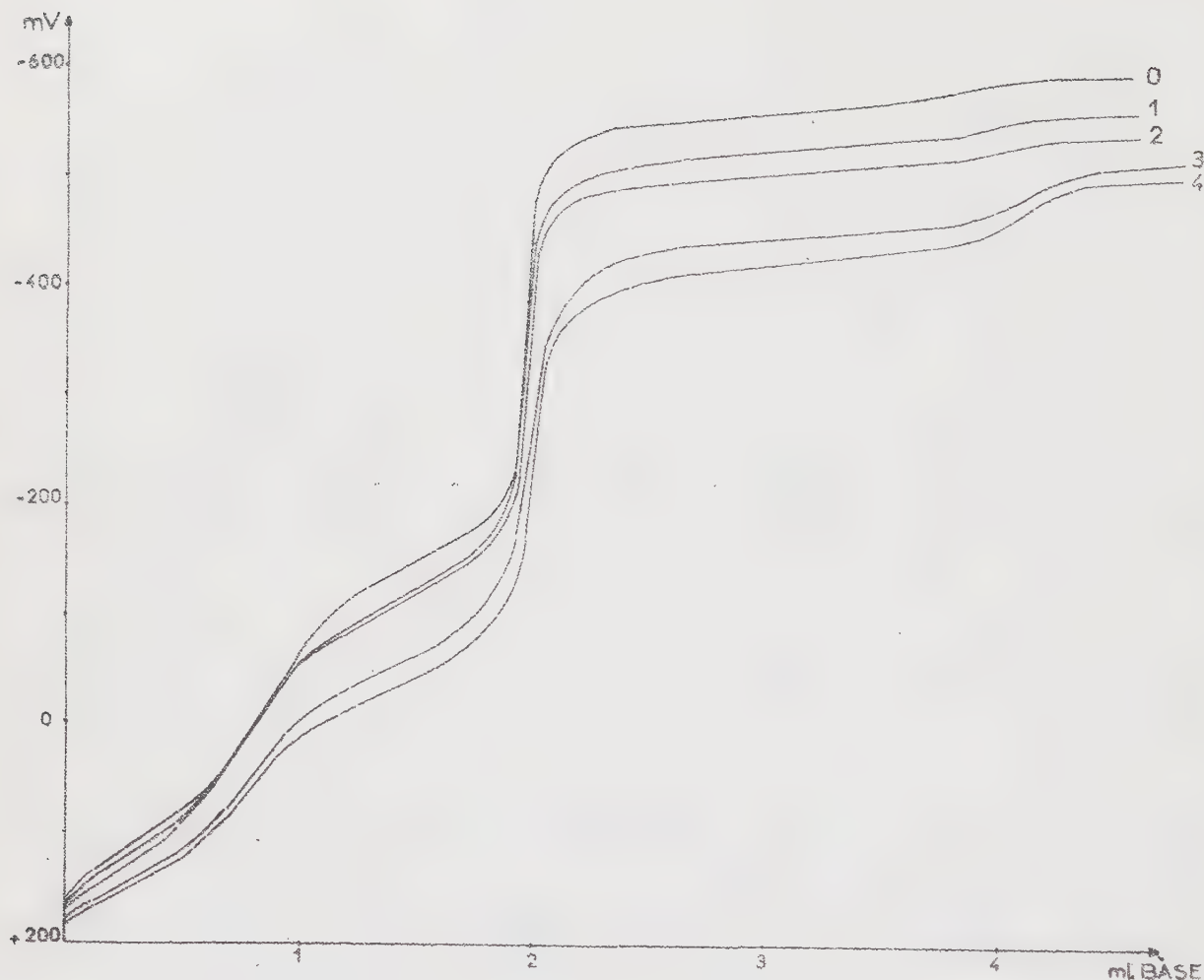


Figure 15 : Dosage de l'acide phosphoreux dans le diméthylformamide, en présence de perchlorate de tétrabutylammonium, par l'hydroxyde de tétrabutylammonium ($10^{-1}M$).

(0) : 2 ml de solution $10^{-1}M$ de H_3PO_3 dans 50 ml de D.M.F.

(1), (2), (3), (4) : 2 ml de solution $10^{-1}M$ de H_3PO_3 dans 50 ml de D.M.F. additionnée respectivement de 0,1, 0,5, 5 et 10 g de perchlorate.

3- L'hydroxyde de tétraméthylammonium donne des résultats identiques à ceux obtenus avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium mais s'est montré un titrant beaucoup moins stable dont le titre doit être fréquemment vérifié.

-L'addition d'un solvant polaire comme l'alcool éthylique permet de faire disparaître le saut anormal. Ce solvant qui a une forte tendance à former des liaisons hydrogènes empêche la dimérisation de l'acide et la formation de complexe acide anion au cours du dosage. En effet, l'addition de quantités de plus en plus importantes d'alcool éthylique au solvant fait progressivement disparaître cette anomalie. La disparition est totale pour un taux en alcool de 10% (figure 16).

L'addition d'un solvant comme le dioxanne ne donne pas les mêmes résultats. Il n'y a pas disparition du saut. Nous avons effectué un dosage dans un mélange 50 ml dioxanne, 2 ml diméthylformamide, et la courbe potentiométrique présente toujours le saut anormal. Malheureusement, nous n'avons pu entreprendre d'étude dans le dioxanne pur car, dans ce solvant, les dosages se sont révélés impossibles en raison de l'instabilité des équilibres. Il n'existe pas encore d'électrodes vraiment valables pour les dosages dans ces milieux.

IV.2.1.2 - Dosages conductimétriques.

Nous nous sommes placé exactement dans les mêmes conditions que pour les dosages potentiométriques (chapitre I.3). Les dosages ne présentent aucune difficulté particulière. Les courbes de dosage sont données après correction de volume.

Résultat des dosages.

Les résultats sont conformes à ceux obtenus par potentiométrie. Trois points d'équivalence sont aisément localisés

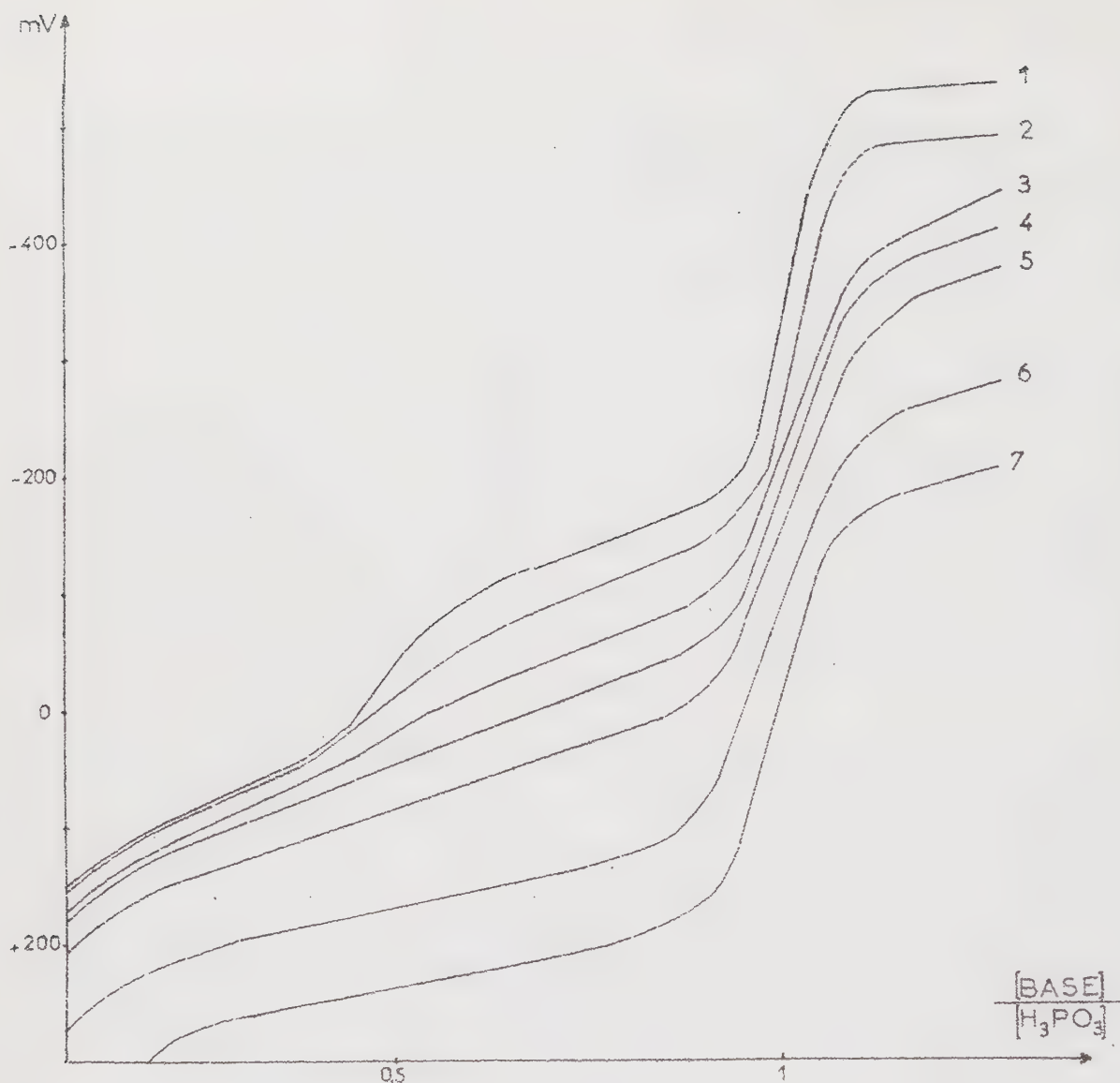


Figure 16 : Dosage de l'acide phosphoreux dans le diméthylformamide, en présence d'alcool éthylique, par l'hydroxyde de tétrabutylammonium ($10^{-1}M$).

- (1) Dosage de 2ml de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 50 ml de D.M.F.
- (2) Dosage de 2ml de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 49 ml de D.M.F. et 1 ml d'alcool
- (3) Dosage de 2ml de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 47 ml de D.M.F. et 3 ml d'alcool
- (4) Dosage de 2ml de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 45 ml de D.M.F. et 5 ml d'alcool
- (5) Dosage de 2ml de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 40 ml de D.M.F. et 10ml d'alcool
- (6) Dosage de 2ml de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 25 ml de D.M.F. et 25ml d'alcool
- (7) Dosage de 2ml de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 10 ml de D.M.F. et 40ml d'alcool

avec la potasse alcoolique comme titrant, mais plus difficilement avec les hydroxydes de tétraméthyl. et tétrabutylammonium (figures 13 et 14). Ce résultat provient, dans le cas présent, exclusivement du titrant car le milieu réactionnel est le même.

-Avec la potasse alcoolique, nous obtenons une courbe en N. Le dosage est peu perturbé par la formation de précipité qui déforme légèrement la courbe.

-Avec les hydroxydes de tétraméthyl. et tétrabutylammonium, nous obtenons des courbes en forme chaise (/)

Cette différence dans la forme des courbes (figures 13 et 14) est liée à la grosseur des cations. Nos résultats confirment ce fait : courbes en N avec les bases à petit cation (K^+ , Na^+) et courbes en chaise avec les bases à gros cation ($Bu_4 N^+$). VAN MEURS⁽⁴⁹⁾ constate ce phénomène lors des dosages d'acides carboxyliques sans en donner d'explication.

-L'addition d'alcool éthylique au solvant confirme les résultats obtenus par potentiométrie. Le premier saut de potentiel diminue progressivement et disparaît totalement pour un taux en alcool de 10% (figure 17).

Remarque : Les figures correspondent uniquement aux dosages dans le diméthylformamide. Les résultats sont identiques dans l'acétone (seuls les potentiels et les conductivités lus sont légèrement différents).

IV.2.1.3 - Analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Les résultats obtenus par potentiométrie et conductimétrie font nettement apparaître la présence d'un dimère ou d'un complexe acide-anion, donc dans l'un ou l'autre de ces cas la présence de liaisons "hydrogène".

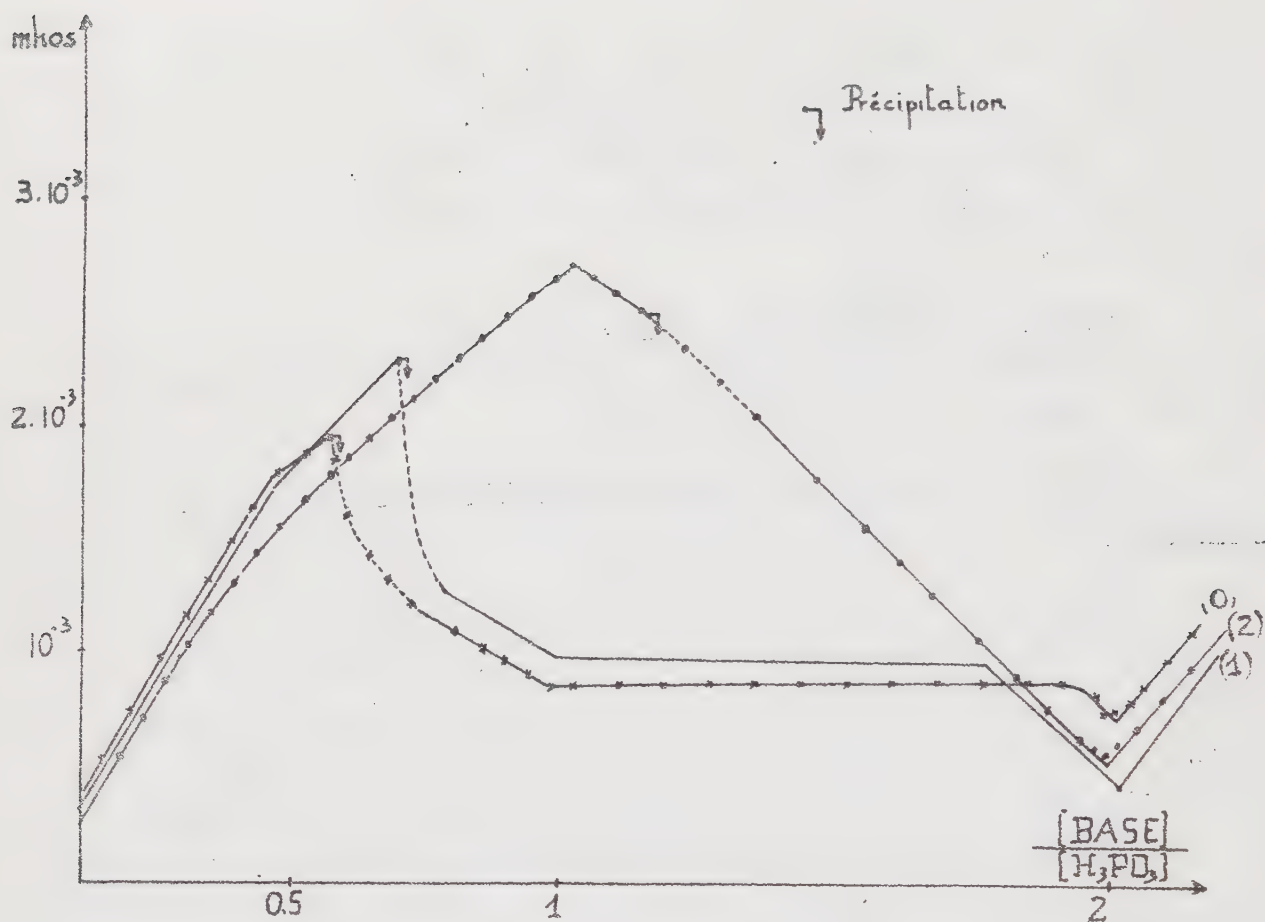


Figure 17 : Dosage conductimétrique de l'acide phosphoreux dans le diméthylformamide, en présence d'alcool éthylique, par la potasse alcoolique ($10^{-1}M$)

- (0) Dosage d'une solution de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 50ml de DMF
 (1) Dosage d'une solution de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 48ml de DMF et 2ml d'alcool
 (2) Dosage d'une solution de H_3PO_3 ($10^{-1}M$) dans 25ml de DMF et 25ml d'alcool

La résonance magnétique nucléaire est une méthode qui est fort utilisée pour l'étude des liaisons hydrogène, liaisons qui, d'une manière générale, caractérisent les relations soluté-solvant dans les solutions⁽⁵⁰⁾.

-En effet, il existe une relation⁽⁵¹⁾ entre le déplacement chimique δ correspondant à un signal donné (par exemple le groupement hydroxyle d'un alcool) d'un composé susceptible d'entrer dans une liaison hydrogène et la concentration de ce composé. D'une manière générale, lorsqu'il y a formation d'une liaison hydrogène dans la solution, on note une diminution de l'effet d'écran qui conduit au glissement de la résonance vers les champs plus faibles. Un exemple est donné pour l'acide acétique (cristallisable) dans l'acétone pour lequel le déplacement chimique correspondant au groupement OH est d'autant plus déplacé vers les champs faibles que la concentration en acide est plus élevée. De nombreux autres composés, susceptibles de donner des liaisons hydrogène, des alcools divers⁽⁵²⁾, des organophosphorés acides⁽⁵³⁾ etc... ont permis de justifier cette hypothèse.

-De plus, il est aisé de distinguer une liaison hydrogène intramoléculaire et une liaison hydrogène intermoléculaire. Dans le cas de cette dernière, il existe une relation entre le déplacement chimique relatif au groupement entrant dans la liaison hydrogène et la température. Une augmentation de la température entraîne la coupure de la liaison hydrogène et un déplacement du signal vers les champs les plus forts. Une telle observation a permis de calculer les constantes de dimérisation de nombreux alcools⁽⁵²⁾.

Nous basant sur ces observations, nous avons réalisé les spectres de solutions d'acide phosphoreux à différentes concentrations et à différentes températures dans les solvants considérés.

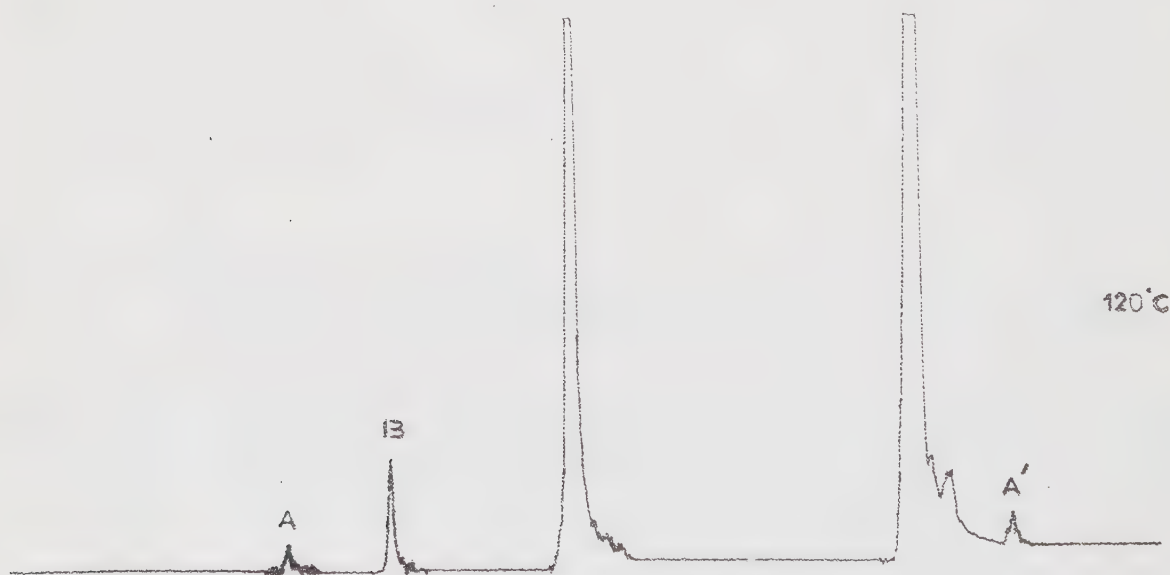
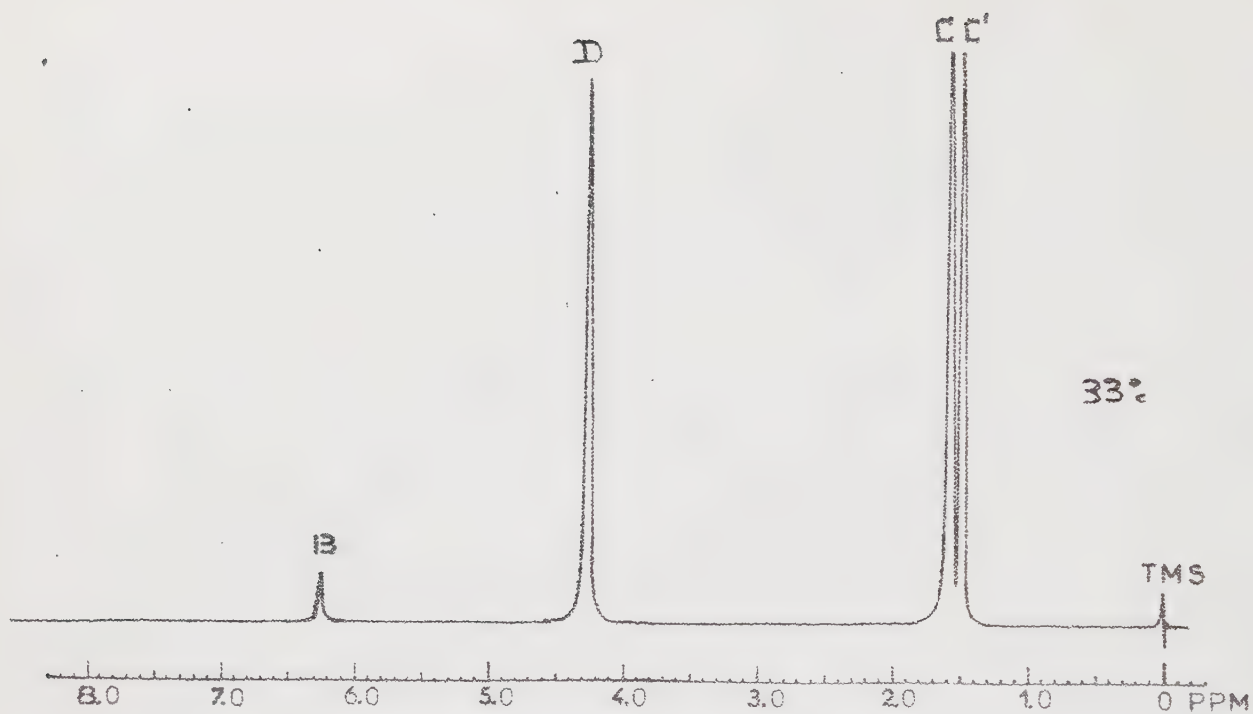


Figure 18 : Spectres de R.M.N. de H_3PO_3 dans le diméthylformamide à 33°C et 120°C.

.Résultats obtenus dans le diméthylformamide.

Le spectre obtenu avec une solution (M/2) d'acide phosphoreux dans le diméthylformamide est donné figure 18. On note la présence d'un singlet B attribué aux groupements hydroxyles (-OH) de l'acide phosphoreux, d'un doublet C-C' correspondant aux deux groupements méthyles du diméthylformamide ($-N\begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$), un singlet D correspondant à l'hydrogène du diméthylformamide ($H-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}$). Le couplage H-P de l'acide phosphoreux, observé dans l'eau entre 600 et 700 Hz, n'est pas décelable ici. Même en augmentant l'amplitude du signal, nous n'avons pas pu observer ce couplage H-P.

-Etude en fonction de la concentration
Courbe de "dilution".

On appelle ainsi la courbe représentant les variations du déplacement chimique relatif aux groupements hydroxyles avec la concentration en acide. Les résultats numériques sont donnés dans le tableau IX.

TABLEAU IX
Variation du déplacement chimique
en fonction de la concentration

Concentration	M/2	M/3	M/4	M/5	M/7	M/10	M/15
Déplacement chimique (p.p.m)	-5,80	-5,55	-5,40	-5,25	-5	-4,55	-4,35

La courbe de dilution est représentée sur la figure 19. Nous confirmons bien par ces résultats la présence d'une liaison hydrogène.

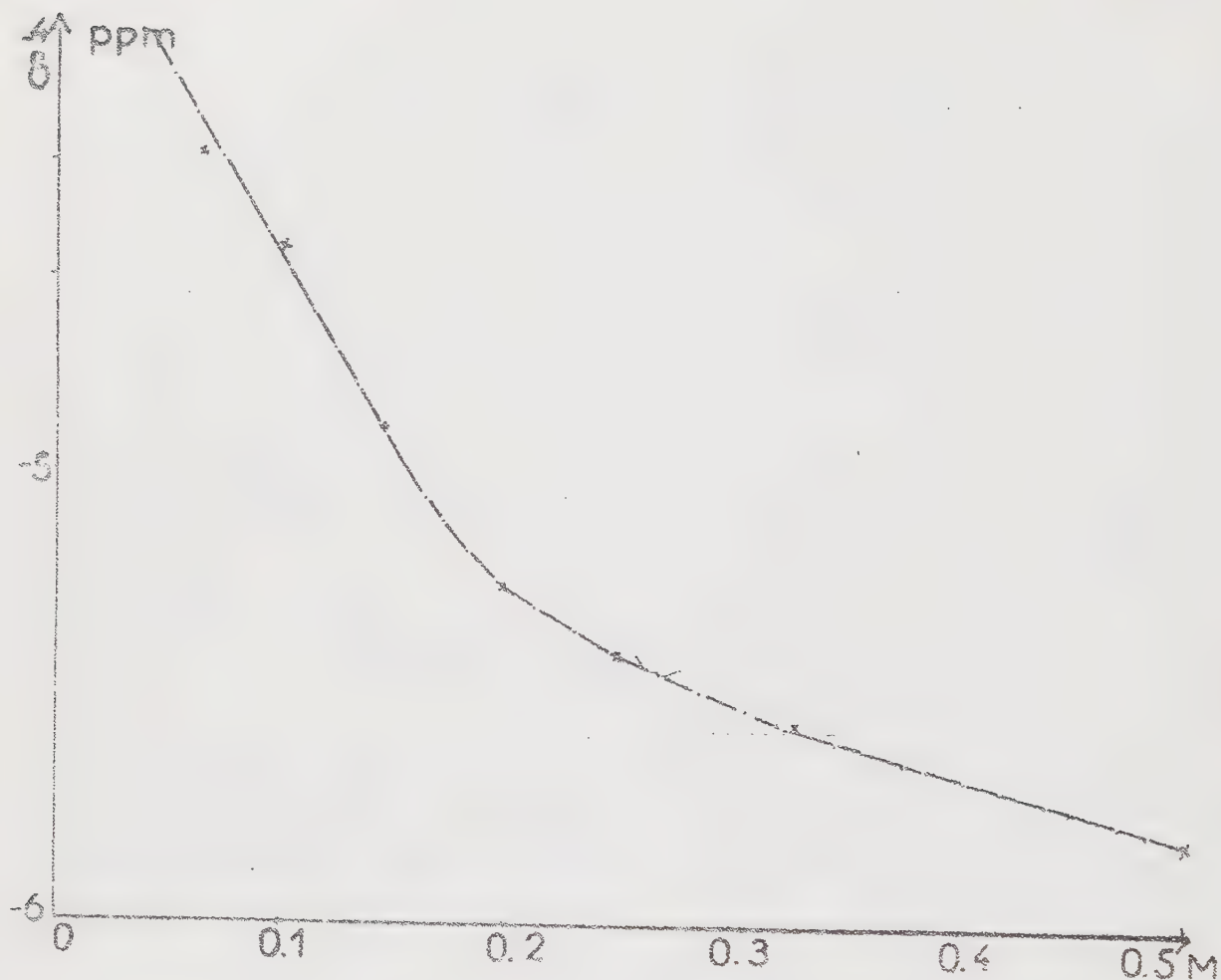


Figure 19 : Variation du "déplacement chimique" relatif aux groupements hydroxyles (OH) de l'acide phosphoreux en fonction de la concentration de cet acide dans le diméthylformamide.

-Etude en fonction de la température.

Le déplacement vers les champs forts du signal relatif aux groupements hydroxyles lorsque la température augmente nous met en présence d'une liaison hydrogène intermoléculaire. Les résultats numériques, pour une solution M/2 de H_3PO_3 dans le diméthylformamide, sont donnés dans le tableau X.

TABLEAU X

Variation du déplacement chimique
en fonction de la température

Température	33°C	120°C
Déplacement chimique	-5,80	-5,40

Un fait important est à signaler, c'est la réapparition du couplage H-P (A-A') aux températures supérieures à 100°C (figure 18). Ce couplage a alors une valeur $J=643$ Hz

.Résultats obtenus dans l'acétone.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus dans le diméthylformamide en ce qui concerne le signal correspondant aux groupements hydroxyles.

Cependant, un résultat différent est obtenu en ce qui concerne le couplage H-P. Ce couplage absent sur les spectres des solutions à faible concentration réapparaît pour des solutions molaires, ce qui n'est pas le cas pour des solutions dans le diméthylformamide.

.Résultats obtenus dans les mélanges diméthylformamide-méthanol.

Le rôle de l'alcool a été défini lors des dosages potentiométriques et conductimétriques. Nous avons voulu voir com-

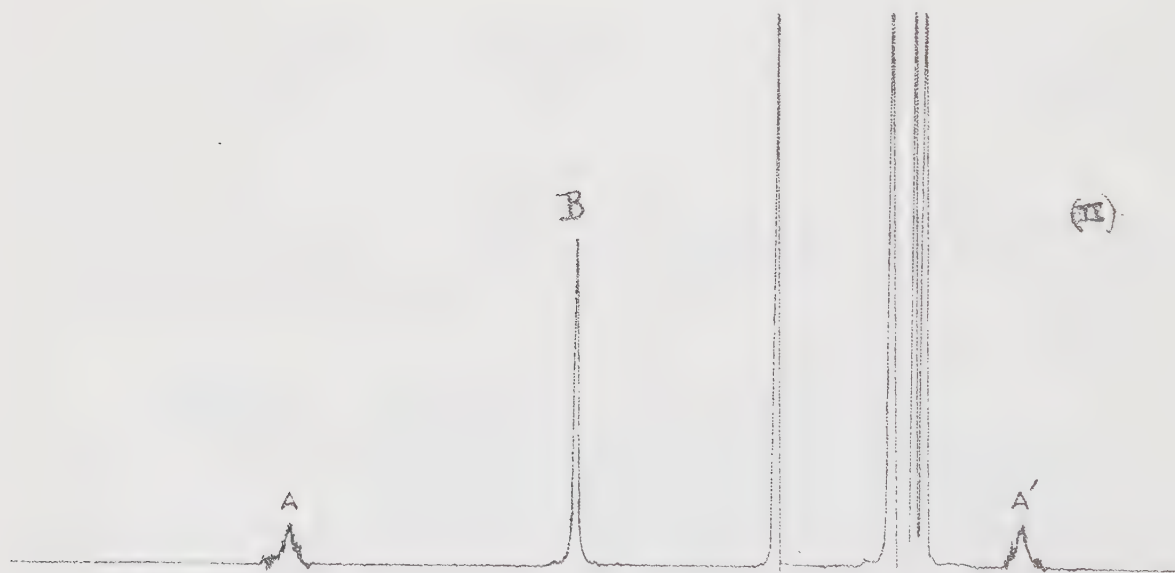
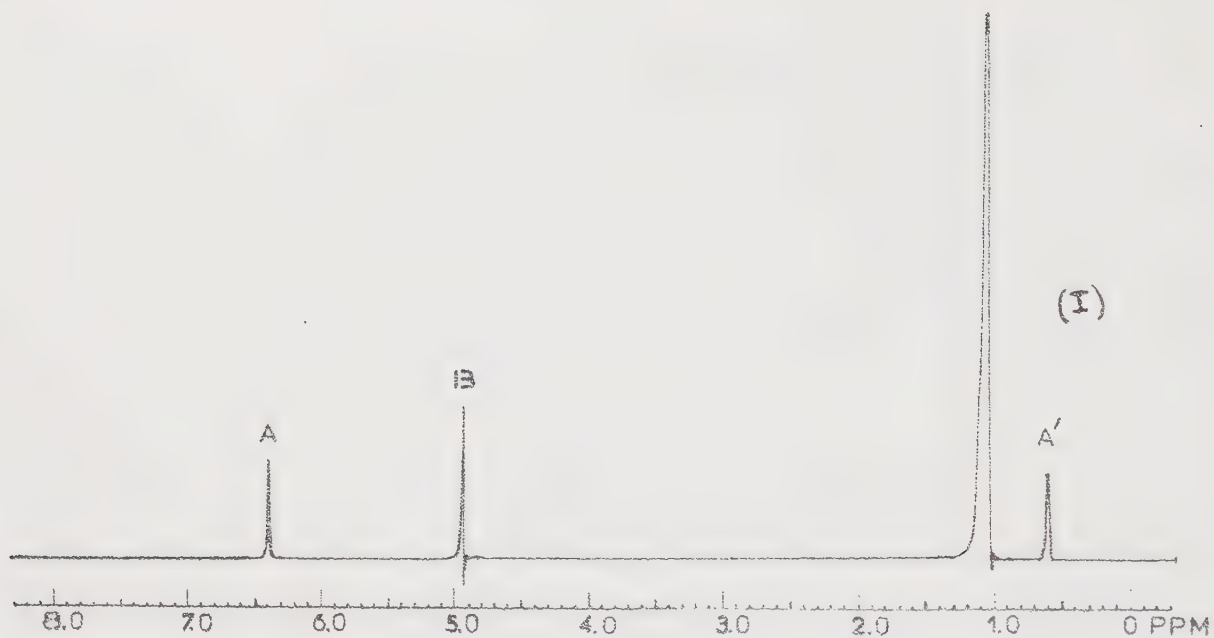


Figure 20 : Spectres de R.M.N. de H_3PO_3

(I) dans l'acétonitrile

(II) dans le mélange D.M.F.-Méthanol (60-40)

ment se traduirait sur les spectres la présence d'alcool dans la solution.

Un seul signal correspondant aux groupements hydroxyles de l'alcool et de l'acide phosphoreux est observé car l'échange entre ces groupements est très rapide. Tant que le pourcentage en alcool est inférieur à 30% aucun changement n'est décelable sur le spectre. Lorsque le taux en méthanol dépasse 30%, il réapparaît le couplage H-P. Suivant le taux en alcool, la valeur de ce couplage est différente et la forme des signaux également. Nous avons résumé ces résultats dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Valeurs et forme du couplage H-P en fonction du pourcentage de méthanol dans le solvant.

% méthanol (en volume)	J (en Hz)	Forme
30%	653	multiplet
40%	665	"
50%	662	"
70%	652	raie unique
80%	655	raie unique
90%	664	multiplet

.Résultats obtenus dans divers solvants.

Dans l'acide acétique, dans l'acétonitrile (figure 20), dans le dioxanne, le couplage H-P existe même aux faibles concentrations à 33°C. Il existe donc certainement une relation entre la présence ou non du couplage H-P dans certains solvants, à certaines dilutions et à certaines températures et la forme sous laquelle se trouve l'acide phosphoreux dans ces solutions.

IV.2.2. - Discussion des résultats.

Les phénomènes de dimérisation, de formation de complexes acide-anion, d'interactions solvant-soluté c'est-à-dire tout ce qui se rapporte à la liaison hydrogène ont donné lieu à un nombre important de travaux, que ce soit pour l'acide acétique, pour les alcools, pour les acides carboxyliques ou toute autre substance.

VAN Der HEIDJE⁽⁵⁵⁾, lors de travaux de conductimétrie sur les acides carboxyliques et les phénols a admis l'existence de ces composés sous forme de dimères dans les solvants non polaires. Une telle dimérisation est considérée comme impossible dans les solvants faiblement polaires ayant tendance à accepter des protons. Cela n'exclut cependant pas la possibilité dans de tels solvants de former des complexes acide-anion. Mais qu'il y ait dimérisation ou formation de complexe acide-anion, cela se traduit sur les courbes de dosage par un point d'équivalence supplémentaire correspondant à la demi-neutralisation de la première acidité.

VAN Der HEIDJE signale également l'influence de la basicité du solvant. C'est ainsi que, si le rapport entre la basicité du solvant et la basicité de l'anion acide excède une certaine valeur, les molécules d'acide s'associeront avec le solvant de préférence à ses propres ions. En conséquence, les acides moyennement forts donnent ce saut anormal avec des solvants faiblement basiques (moins basiques que la pyridine par exemple) mais ne le donnent pas dans les solvants plus basiques comme l'éthylènediamine. De même les acides faibles (phénols) ne donnent une courbe normale que dans les solvants très basiques comme la n-butylamine.

L'acide phosphoreux peut exister sous deux formes dans les solvants étudiés : sous forme de dimère ou sous forme d'une association acide-solvant. Cependant, quelle que soit cette forme, il est fort probable qu'il se forme au cours des dosages un complexe acide-anion.

On peut rapprocher les résultats obtenus avec l'acide phosphoreux de ceux obtenus avec l'acide acétique. Dosé dans le diméthylformamide et l'acétone, l'acide acétique donne le saut anormal pour un même rapport (base)/(acide) égal à 0,5. Dans les solvants : eau, alcools, pyridine, éthylènediamine et n-butylamine, la courbe de dosage de l'acide acétique est normale.

Nous pensons donc que l'acide phosphoreux peut exister dans le diméthylformamide et l'acétone sous forme de molécules dimères et que ces molécules dimères sont neutralisées au cours du dosage avec formation de complexe acide-anion. Cependant, ainsi que nous l'avons vérifié, la concentration de l'acide dans le solvant joue un rôle très important sur la présence de la liaison hydrogène.

Dans le dioxanne, solvant de très faible constante diélectrique (2,2), l'acide phosphoreux a un comportement particulier. Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont identiques à ceux obtenus dans les solvants polaires. La courbe de dosage présente le saut anormal relevé pour les dosages dans le diméthylformamide et l'acétone. Nous pensons que la forte électronégativité de l'oxygène du dioxanne conduit de préférence à des associations soluté-solvant au détriment des associations soluté-soluté. Cependant, ainsi que nous l'avons déjà signalé, cette association n'est pas incompatible avec la formation d'un complexe acide-anion pendant le dosage.

Dans l'eau, les alcools et autres solvants amphiprotiques, nous ne pouvons pas avoir de dimérisation ni de formation de complexe acide-anion. L'addition d'alcool aux solvants, diméthylformamide et acétone, confirme ce résultat.

Il reste un phénomène à expliquer c'est la présence ou l'absence du couplage H-P dans certaines solutions. Nous constatons que ce couplage H-P est présent uniquement dans les solvants ne favorisant pas la dimérisation des molécules d'acide phosphoreux : solvants amphiprotiques et quelques solvants considérés comme aprotiques comme le dioxanne et l'acétonitrile, mais faiblement basiques. De plus, ce couplage réapparaît dans les solutions acétoniques aux fortes concentrations et l'acétone est un solvant aprotique faiblement basique. Il faut atteindre des températures supérieures à 100°C pour faire réapparaître le couplage dans les solutions d'acide phosphoreux dans le diméthylformamide. Il est donc indéniable que ce couplage est lié à la dimérisation de l'acide phosphoreux. Nous n'avons cependant trouvé aucun exemple de ce type dans la littérature et il est difficile à des non spécialistes d'expliquer ce phénomène.

Remarque : Nous poursuivons des recherches dans ce domaine sur d'autres acides de phosphore en espérant pouvoir ainsi donner des explications plus nettes des phénomènes observés.

CONCLUSIONS

L'application de la chromatographie sur couches minces à l'analyse des esters phosphoreux et thiophosphoriques s'est révélée très intéressante. Les solvants et le révélateur mis au point pour cette analyse permettent une nette séparation ainsi qu'une identification très aisée des différents composés. Nous avons pu suivre, par cette méthode, les difficultés de synthèses des thiophosphates organiques par addition du soufre sur les phosphites.

Ces résultats chromatographiques nous ont conduit à étudier le comportement de l'acide phosphoreux et de ses esters dans les milieux aqueux et non aqueux. En milieu aqueux, les esters phosphoreux sont très hydrolysables. Nous avons principalement étudié l'hydrolyse du diéthylphosphite. En milieu très basique (soude), l'hydrolyse conduit rapidement au monoester puis au phosphite. En milieu moins basique (ammoniacal), seul le monoester est formé. En milieu non tamponné, le diéthylphosphite s'hydrolyse en monoester puis ensuite lentement en acide phosphoreux. En milieu acide (acide nitrique) l'hydrolyse conduit très rapidement à l'acide phosphoreux. Toutes ces transformations ont été suivies qualitativement par chromatographie et résonance magnétique nucléaire et quantitativement par potentiométrie. Nous avons ainsi constaté l'influence du pH et de la concentration initiale de la solution de diéthylphosphite sur la vitesse d'hydrolyse. En milieux hydroorganiques, l'hydrolyse est considérablement ralentie.

En milieu non aqueux, les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec l'acide phosphoreux. Nous avons mis en évidence par résonance magnétique nucléaire l'exis-

tence d'une liaison hydrogène intermoléculaire dans les solutions d'acide phosphoreux dans le diméthylformamide (solvant peu solvatant) et dans l'acétone (solvant encore moins solvatant). Il est très difficile d'en conclure à l'existence d'un dimère ou d'une interaction acide-solvant. Nous pensons que ces deux formes doivent coexister en quantités plus ou moins importantes suivant les concentrations des solutions. Nous avons également relevé lors des dosages conductimétriques et potentiométriques de l'acide phosphoreux dans les solvants cités, la présence d'un point équivalent inattendu qui correspond au rapport (acide phosphoreux)/(base) égal à 1. Ce point d'équivalence permet d'envisager la formation d'un complexe acide-anion lors du dosage, complexe qui pourrait correspondre soit à la neutralisation de la forme dimère de l'acide, soit au remplacement du solvant par l'anion H_2PO_3^- , formé au cours du dosage, dans un complexe possible acide-solvant.

Nous poursuivons actuellement des études complémentaires dans ce domaine afin d'apporter, si possible, des précisions plus complètes à ces résultats.

Une étude est actuellement en cours avec d'autres acides du phosphore et dans d'autres solvants. Nous sommes cependant limité par la solubilité de ces acides dans les solvants et notamment dans les solvants dits inertes et favorables à la formation de dimères.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.F. HUDSON
Structure and Mechanism in Organic Phosphorus Chemistry"
Academic Press - New York 1965.
- (2) E.J. GRIFFITH et M. GRAYSON
Topics in Phosphorus Chemistry-Volumes 1,2,3,4
J. Wiley and sons - New York.
- (3) E. STAHL
"Dünnschich Chromatographie" - Springer Verlag 1962.
- (4) A. LAMOTTE, Thèse Lyon 1967.
- (5) F. CRAMER "Papier-Chromatographie" Verlag Chemie
G.M.B.H. Weinheim/Bergstr. 1962 .
- (6) G. CHARLOT et B. TREMILLON
"Les réactions chimiques dans les solvants et les sels
fondus" - Gauthier Villars, Paris 1963 .
- (7) J. KUCHARSKY et L. SAFARIK
"Titrations in non aqueous solvents"
Elsevier Publishing Co 1965 .
- (8) W. HUBER
"Titrations in non aqueous solvents"
Academic Press - New York 1967 .
- (9) G. MAVEL
"Théories Moléculaires de la résonance magnétique nucléaire"
Dunod, Paris 1965 .
- (10) J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN
"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance"
Mc. Graw-Hill, New-York 1959 .
- (11) J.D. ROBERTS
"Nuclear Magnetic Resonance, Applications to Organic
Chemistry" - Mc. Graw-Hill - New York 1959 .
- (12) L.M. JACKMAN
"Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy
in organic chemistry"
Pergamon Press, New York 1959 .
- (13) G.M. KOSOLAPOFF
"Organo-Phosphorus Compounds" , J. Wiley and sons
New York 1950 .

- (14) E. MÜLLER
"Band XII 2" "Organische Phosphor Verbindung"
Georg. Thieme Verlag Stuttgart 1964.
- (15) M.I. KABACHNIK
Z. Obs. Chim, 1959 , 29, 1671.
- (16) G. NEUBERT
J. Chromatog. 1965 , 20, 342.
- (17) T.A. MARKRYUKOWA
Izu. Akad. Nauk. SSSR. 1963, 12, 2211.
- (18) H. PESTSCHICK, E. STERGER
J. Chromatog. 1962, 9, 307.
- (19) A. LAMOTTE et J.C.MERLIN
J. Chromatog. 1968, 33, 296.
- (20) K. RANDERATH
"Chromatographie sur couches minces"
Gauthier-Villars, Paris 1964 .
- (21) A. LAMOTTE, M. PORTHAULT et J.C.MERLIN
Bull. Soc. Chim. 1965, 919.
- (22) H. Mc. COMBIE, B.C. SAUNDERS et G.J. STACCY
J. Chem. Soc. 1945, 380.
- (23) P. NYLEN
Ber. 1924, 57, 1029.
- (24) V.G. PESIN et A.M. KHALETSKIJ
Z. Olsc. Chim. 1961, 31 , 2518.
- (25) J.R. VAN WAZER
"Phosphorus and its Compounds" - Volume II
Interscience Publishers, New York.
- (26) T.W. MASTIN, G.R. NORMAN et E.A. WEILMUENSTER
J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 1662.
- (27) A.E. ARBUZOV
J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1906, 38, 687.
- (28) A.H. FORD-MOORE et J.H. WILLIAMS
J. Chem. Soc. 1947, 1465.
- (29) A.D.F. TOY
J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 4670.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. J.C.MERLIN

H.CHRISTOL

M.PORThAULT

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 18 Décembre 1968

Le Recteur,

P.LOUIS

